

DOCKET NO.: 197317US PCT

09/646897 #5  
422 Rec'd PCT/PTO 10 OCT 2000

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Patrick A. GANE, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/IB99/00941

INTERNATIONAL FILING DATE: 06 April 1999

FOR: COMPOSITE CO-STRUCTURED OR CO-ADSORBED, MINERAL OR ORGANIC  
FILLER OR PIGMENT COMPOUNDS AND THE USE THEREOF

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

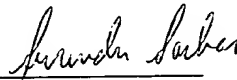
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
FRANCE	98/04714	09 April 1998
FRANCE	98/15244	30 November 1998

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/IB99/00941**.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)



DOCKET NO.: 197317 PCT

09/646897  
422 Rec'd PCT/PTO 10 OCT 2000

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Patrick A. GANE, et al.

SERIAL NUMBER: NEW U.S. PCT APPLICATION (based on PCT/IB99/00941)

FILED: HEREWITH

FOR: COMPOSITE CO-STRUCTURED OR CO-ADSORBED, MINERAL OR  
ORGANIC FILLER OR PIGMENT COMPOUNDS AND THE USE THEREOF

**REQUEST FOR CONSIDERATION OF DOCUMENTS**  
**CITED IN INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

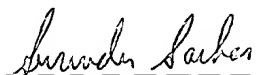
In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that applicant(s) request that the Examiner consider the documents cited in the International Search Report according to MPEP §609 and so indicate by a statement in the first Office Action that the information has been considered. When the Form PCT/DO/EO/903 indicates both the search report and copies of the documents are present in the national stage file, there is no requirement for the applicant(s) to submit them (1156 O.G. 91 November 23, 1993).

Respectfully submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



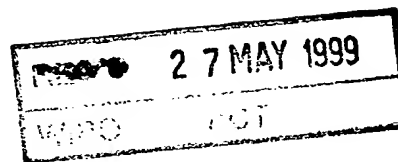
**22850**

  
Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Attorney of Record  
Registration No. 34,423

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)



06.04.99



# BREVET D'INVENTION

1399/941

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **16 MARS 1999**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

**SIEGE**

26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30





26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

# BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI

**cerfa**  
N° 55 -1328

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

Réservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **- 9 AVR. 1998**  
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **98 04714 -**  
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **LY**  
DATE DE DÉPÔT **9/4/98**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

**COATEX S.A.**  
**Eric HESSANT**  
**Département Propriété Industrielle**  
**35, rue Ampère**  
**69730 GENAY - FRANCE**

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande de brevet européen

☐ demande initiale  
☐ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent : **05676** références du correspondant : **BRO075** téléphone : **04.72.08.20.00**

Établissement du rapport de recherche ☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

**Compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques co-structurés ou co-adsorbés et leurs utilisations**

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN : code APE-NAF :

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

**PLÜSS-STAUFER AG**

Forme juridique

**Aktien Gesellschaft**

Nationalité (s) **Suisse**

Adresse (s) complète (s)

**PLÜSS-STAUFER AG**  
**CH-4665 OFTRINGEN**  
**SUISSE**

Pays

**SUISSE**

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs ☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES ☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE

(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

**D. GIRAUD**

**Eric HESSANT (PG n° 05676)**  
**Mandataire COATEX S.A.**

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

98 04714

TITRE DE L'INVENTION :

Compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques  
co-structurés ou co-adsorbés et leurs utilisations

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

Eric HESSANT (PG n° 05676)

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

GANE Patrick A.C.

Weissensteinweg 5,  
CH-4852 ROTHRIST  
SUISSE

BURI Matthias

Mätteliweg 20,  
CH-4852 ROTHRIST  
SUISSE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire

Le 9 avril 1998



Eric HESSANT (PG n° 05676)



**DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS**

[illegible]

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article 28 du décret du 19 septembre 1979, est signalé par la mention "R.M." (revendications modifiées).

COMPOSITIONS COMPOSITES DE CHARGES OU PIGMENTS MINÉRAUX OU ORGANIQUES CO-STRUCTURES OU CO-ADSORBES ET LEURS UTILISATIONS

5 La présente invention concerne le domaine des compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques contenant au moins deux charges ou pigments minéraux ou organiques de nature différente ainsi que leurs utilisations dans le domaine papetier pour la fabrication du papier, la masse ou le couchage ou encore tout autre traitement de surface du papier ainsi que dans les domaines des  
10 peintures aqueuses ou non aqueuses ainsi que des matières plastiques.

Les pigments ou charges composites sont couramment employés de nos jours pour tout type de fabrication du papier, la masse, le couchage ou tout autre traitement de surface du papier pour améliorer la qualité du papier telle que par exemple les  
15 propriétés d'opacité, de blancheur, de brillance des feuilles de papier ou encore des caractéristiques d'imprimabilité.

Une technique couramment utilisée pour l'obtention des pigments ou charges composites consiste à mélanger une charge minérale, telle que par exemple un  
20 carbonate de calcium naturel avec une charge minérale telle que par exemple le talc (FR 2 526 061) ou bien encore une charge minérale telle que le talc avec une autre charge minérale telle que le kaolin calciné (EP 0 365 502).

Deux autres types de procédés sont également connus, dans l'art antérieur pour  
25 permettre de mettre au point des pigments ou charges composites répondant aux critères nécessaires à leur utilisation dans le domaine papetier.

Une première catégorie de ces procédés connus dans l'art antérieur est relative à la formation de réseaux entre les particules pigmentaires créant ainsi de nombreux  
30 vides internes qui sont alors la cause des améliorations des propriétés optiques des charges pigmentaires parfois mesurées par un coefficient de diffusion de la lumière S.

Ainsi le brevet WO 92/08755 décrit un procédé de formation d'aggrégats par floculation et éventuellement par précipitation in situ du carbonate de calcium, cette floculation étant consécutive aux interactions ioniques obtenues par la mise  
5 en œuvre de polymères anioniques de haut poids moléculaire pour floculer les particules minérales auxquelles sont ajoutés, à la surface du minéral, des cations multivalents tels que l'ion calcium.

De même le brevet US 5,449,402 révèle un produit obtenu par une méthode de  
10 création de vides internes basée sur des interactions ioniques ou électrostatiques tout comme l'US 5,454,864 ou encore l'US 5,344,487 ou le EP 0 573 150 qui proposent un pigment composite dont la préparation est basée sur les forces d'attraction ionique.

15 Ces procédés basés sur les forces d'attraction ionique sont sensibles aux forces ioniques mises en jeu dans les formulations de sauce de couchage papetière ou de charge de masse du papier et ne garantissent pas la mise en œuvre de ces pigments dans les applications telles que le couchage ou la charge de masse du papier.

20 Une deuxième catégorie de ces méthodes connues dans l'art antérieur pour obtenir des pigments à caractéristique optique améliorée fait appel à l'utilisation de composés organiques du silicium (US 4,818,294 ; US 5,458,680) ou des composés à base de chlorures (US 4,820,554 ; US 4,826,536 ; WO 97/24406).

25 Enfin une dernière méthode connue pour améliorer la blancheur (WO 97/32934) consiste à revêtir les particules pigmentaires par une autre particule pigmentaire telle que de très fines particules de carbonate de calcium précipité. Mais une telle méthode n'est pas basée sur la mise en œuvre d'un agent liant organique créant une co-structure.

30

Face à ce problème d'amélioration des propriétés optiques telles que par exemple l'opacité, la blancheur, la coloration ou la brillance ou bien encore d'amélioration

- des caractéristiques d'imprimabilité, la Demanderesse a, selon l'invention, mis au point des compositions composites, sèches ou non aqueuses ou encore aqueuses, de charges ou pigments minéraux ou organiques permettant d'améliorer au moins l'une des propriétés optiques ou d'imprimabilité requises dans les différents domaines d'applications tout en obtenant une composition macroscopiquement homogène et stable malgré les forces ioniques présentes dans les formulations bien connues telles que les sauces de couchage papetières offset ou rotogravure ou encore la charge de masse du papier.
- 5
- 10 Ainsi, un des buts de l'invention est d'obtenir des compositions composites sèches ou non aqueuses ou encore aqueuses de charges ou pigments minéraux ou organiques contenant au moins deux charges ou pigments minéraux ou organiques de nature physique ou chimique différente.
- 15 Les compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques selon l'invention et ayant les qualités précitées constituant un autre but de l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent
- a) au moins deux charges ou pigments minéraux ou organiques dont au moins l'une présente une surface dotée d'au moins un site hydrophile et au moins l'autre présente une surface dotée d'au moins un site organophile
- 20 b) au moins un agent liant
- et en ce qu'elles sont co-structurées ou co-adsorbées c'est-à-dire en ce que les différentes particules minérales ou organiques présentent une cohésion structurelle apportée par la création d'une liaison ou d'une adhésion entre au moins deux particules à états de surface différente.
- 25
- Ainsi dans toute la suite de la description, par les mots co-structure ou co-structurés ou co-adsorbés, la Demanderesse entend la création d'une liaison entre au moins deux charges ou pigments quelconques par la formation d'une structure comparable à une liaison ou une adhésion entre la surface d'une charge ou pigment présentant au moins un site hydrophile et la surface de l'autre charge ou pigment présentant au moins un site organophile à l'aide d'un agent liant qui est
- 30

un composé organique. Ce liant peut être supporté par un gaz comme l'air ou tout autre gaz.

5 En outre, un autre but de l'invention est la mise au point de compositions composites stables permettant leur transport et leur stockage pendant plusieurs semaines.

10 Un autre but de l'invention est encore la mise au point d'une composition composite de structure macroscopiquement homogène, ce qui se traduit par la mise au point de sauces de couchage papetières macroscopiquement stables et contenant les compositions aqueuses composites précitées.

15 De plus, un autre but de l'invention est l'utilisation de ces compositions composites de charges ou de pigments minéraux ou organiques dans la fabrication du papier, la masse et/ou le couchage et/ou tout autre composition de traitement de surface du papier ainsi que dans le domaine des peintures et dans le domaine des matières plastiques.

20 Enfin un autre but de l'invention est la mise au point de suspensions contenant les compositions composites de l'invention ainsi que la mise au point de sauces de couchage papetières ou de compositions de traitement de surface du papier ou encore de compositions de charge de masse non couchée présentant une amélioration d'au moins une des propriétés telles que l'opacité, la blancheur, la brillance ou l'imprimabilité.

25

Il est à noter que l'amélioration de ces propriétés dépend du domaine d'application et que l'homme du métier saura adapter les propriétés à l'application fine recherchée.

30

Ces buts sont atteints grâce à la mise en contact de la surface d'un des pigments ou charges avec la surface de l'autre des pigments ou charges en présence d'un agent liant de manière à ce que cette mise en contact crée la formation d'une

structure, entre au moins deux particules minérales ou organiques de nature physique ou chimique différente, c'est-à-dire crée la formation d'une structure entre elles, au moins l'une d'entre elles présentant une surface dotée d'au moins un site hydrophile et au moins l'une d'entre elles présentant une surface munie d'au moins un site organophile.

Par particule minérale ou organique présentant une surface dotée d'au moins un site hydrophile, la Demanderesse entend une particule minérale ou organique partiellement ou totalement mouillable par des substances polaires sans l'influence d'un quelconque composé externe et plus particulièrement partiellement ou totalement mouillable par de l'eau.

Les particules minérales ou organiques présentant une surface dotée d'au moins un site hydrophile peuvent être de natures physiques ou chimiques très diverses telles que le carbonate de calcium naturel comme par exemple la craie, la calcite, le marbre ou toute autre forme de carbonate de calcium naturel pouvant notamment provenir de procédé de recyclage, le carbonate de calcium précipité, les dolomies, les hydroxydes d'aluminium cristallins ou amorphes, les silicates précipités naturels ou synthétiques, le sulfate de calcium, le dioxyde de titane, le blanc satin, les wollastonites, la huntite, les argiles calcinées par exemple provenant de recyclage, l'amidon, ou encore tout type de particules minérales ou organiques organophiles ayant subi un traitement physique tel que par exemple Corona ou chimique de manière à présenter au moins un site hydrophile.

Par particule minérale ou organique présentant une surface dotée d'au moins un site organophile, la Demanderesse entend une particule minérale ou organique partiellement ou totalement mouillable par un fluide organique ou une substance organique, cette mouillabilité étant distincte des mécanismes d'adsorption tels que l'attraction électrostatique ou la complexation.

Par particule minérale ou organique présentant une surface munie d'au moins un site organophile, la Demanderesse entend une particule minérale ou organique de

natures physiques ou chimiques très diverses telles que les talcs, les micas, les kaolins calcinés ou non, ou encore l'oxyde de zinc ou les pigments de fer transparents ou encore les pigments colorants comme le bleu de phtalocyanine, les pigments synthétiques à base de polystyrène, les résines urée-formol, le noir de carbone, les fibres et farines de cellulose ou encore tout type de particules minérales ou organiques hydrophiles mais qui, après un traitement chimique ou physique présente au moins un site organophile c'est-à-dire est mouillable par un fluide organique ou une substance organique.

Il est à noter que les quantités et rapports pondéraux des divers charges ou pigments constitutifs des compositions composites selon l'invention varient de 0,1 % à 99,9 % en fonction de la nature des divers pigments ou charges.

Cette création d'une liaison ou d'une co-structure est mise en évidence par le comportement rhéologique des compositions composites ainsi que par les propriétés d'homogénéité des sauces de couchage papetières, ou d'imprimabilité du papier.

Elle se traduit également par une opacité accrue des feuilles de papier sans bois chargées à 75,5 g/m<sup>2</sup> avec les compositions composites de l'invention. Cette opacité est mesurée selon la norme DIN 53146 et la mise en œuvre d'un spectrophotomètre Elrepho 2000 de Datacolor AG (Suisse).

Ainsi les compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles sont co-structurées ou co-adsorbées c'est-à-dire en ce qu'elles possèdent une limite d'écoulement élevée à savoir supérieure et préférentiellement au moins quatre fois supérieure à celle du simple mélange de charges ou pigments correspondants.

Les compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques selon l'invention se caractérisent aussi en ce que les différentes particules minérales ou organiques présentent une cohésion que reflète l'homogénéité

macroscopique de la suspension de la composition composite et/ou de la sauce de couchage comprenant la composition composite. Cette homogénéité macroscopique s'exprime par la mesure de la teneur d'un des pigments ou charges en deux endroits bien distincts de la suspension ou de la sauce de couchage après  
 5 plusieurs heures ou plusieurs jours de repos.

En outre, les compositions composites de charges ou pigments minéraux ou organiques selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent au moins un agent liant. Cet agent liant est un composé organique, pouvant être supporté  
 10 par un gaz comme l'air ou tout autre gaz. Cet agent liant, composé organique doit être partiellement ou totalement mouillé par les surfaces des pigments ou charges destinés à être mis en contact. De manière préférentielle, cet agent liant est choisi parmi les polymères et/ou copolymères acryliques ou vinyliques ou encore polycondensats ou produits de polyaddition tels que par exemple les polymères ou  
 15 copolymères, dans leur état totalement acide ou partiellement neutralisé ou totalement neutralisé par des agents de neutralisation contenant des cations monovalents ou polyvalents ou leurs mélanges, de l'un au moins des monomères tels que l'acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique, fumarique, anhydride maléique ou encore, isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique,  
 20 undécylénique, angélique et/ou leurs esters respectifs, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique, l'acroléine, l'acrylamide et/ou méthacrylamide, le méthacrylamido propyl triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés ou non et/ou le diméthylallylchlorure, la  
 25 vinylpyrrolidone ou bien encore un agent liant choisi parmi les acides gras linéaires ou ramifiés, ou les alcools gras linéaires ou ramifiés, ou encore les amines grasses linéaires ou ramifiées ou cycliques, saturés ou non ou bien encore choisi parmi les sels quaternaires préférentiellement à chaînes grasses linéaires ou ramifiées d'origine végétale ou non.

30

En outre, il est à noter que l'optimisation du poids moléculaire de l'agent liant dépend de sa nature chimique.



Selon l'invention, l'agent liant est présent dans la composition composite à raison de 0,01 % à 10 % préférentiellement de 0,10 % à 1,5 % en poids sec par rapport au poids sec total des charges ou pigments.

5

Les compositions composites selon l'invention peuvent éventuellement être dispersées dans l'eau, dans des mélanges eau-solvants ou dans d'autres solvants à l'aide d'un ou plusieurs agents dispersants bien connus de l'homme de l'art, entre autre ceux décrits dans les brevets EP 0 100 947, EP 0 542 643 ou EP 0 542 644.

10

Il est également important de noter que les compositions composites co-structurées selon l'invention sont compatibles avec d'autres compositions aqueuses de charges minérales ou organiques, c'est-à-dire qu'elles forment un mélange stable et homogène lorsqu'elles sont simplement mélangées à ces autres suspensions, alors qu'il y a impossibilité d'obtenir une suspension homogène s'il n'est pas mis en œuvre une composition composite co-structurée selon l'invention.

15

20

Les sauces de couchage papetière et/ou les compositions de traitement de surface du papier, selon l'invention sont préparées de manière connue par l'homme du métier par mélange dans l'eau des compositions composites sèches ou non aqueuses ou aqueuses de charges ou pigments minéraux ou organiques selon l'invention et d'un ou plusieurs liants d'origine naturelle ou synthétique tels que par exemple l'amidon, la carboxyméthylcellulose, les alcools polyvinyliques ou encore des latex du type styrène-butadiène ou styrène-acrylate ou encore des latex acryliques ou vinyliques ou autres.

25

30

Les sauces de couchage papetière et/ou les compositions de traitement de surface du papier peuvent également contenir de manière connue des additifs usuels tels que des modificateurs de rhéologie, des charges organiques, des agents anti-mousse, des azurants optiques, des agents biocides, des lubrifiants, des hydroxydes alcalins, des colorants et autres.

De plus, les suspensions aqueuses contenant les compositions composites, les sauces de couchage papetière et/ou les compositions de traitement de surface du papier ou encore les compositions de charge de masse non couchée selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles contiennent les compositions composites sèches ou non aqueuses ou aqueuses selon l'invention.

Les suspensions aqueuses contenant les compositions composites, les sauces de couchage papetière et/ou les compositions de traitement de surface du papier selon l'invention se caractérisent aussi en ce qu'elles sont macroscopiquement homogènes.

Cette homogénéité macroscopique se détermine par la mesure de la quantité de l'une des charges en surface et au fond du flacon contenant la sauce de couchage diluée à 40 % ou 20 % en matière sèche.

La comparaison de cette quantité de l'une des charges en ces deux points « haut » et « bas » de la composition selon l'invention avec la quantité de l'une des charges en ces deux points « haut » et « bas » du simple mélange permet alors d'apprécier qu'il n'y a presque pas de migration de l'une des charges dans une partie préférentielle de la composition selon l'invention à l'inverse de ce qui se passe pour un simple mélange.

Cette homogénéité macroscopique des compositions composites selon l'invention se traduit par une meilleure homogénéité dans la feuille de papier en raison d'une rétention et d'une distribution plus homogène.

De plus les suspensions aqueuses selon l'invention ou les sauces de couchage selon l'invention ou les compositions de traitement de surface du papier selon l'invention ou encore les compositions de charge de masse non couchée selon l'invention présentent éventuellement au moins une des propriétés optiques telles

que l'opacité ou la blancheur ou la brillance ou des propriétés d'imprimabilité ou de densité d'impression améliorées.

5 Ainsi, de manière préférentielle, les suspensions aqueuses contenant les compositions composites de l'invention ou les sauces de couchage selon l'invention ou les compositions de traitement de surface du papier selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles possèdent un coefficient de diffusion de la lumière S supérieur à celui des simples mélanges correspondants.

10

Les compositions de charge de masse non couchée selon l'invention se caractérisent, de manière préférentielle, en ce qu'elles possèdent une opacité, déterminée selon la norme DIN 53146, supérieure à celle des simples mélanges correspondants.

15

De même, de manière préférentielle, les suspensions aqueuses contenant les compositions composites de l'invention ou les sauces de couchage selon l'invention ou les compositions de traitement de surface du papier ou les compositions de charge de masse non couchée selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles possèdent une blancheur, déterminée selon la norme TAPPI T452 ISO 2470, supérieure à celle des simples mélanges correspondants.

20

De manière préférentielle, les sauces de couchage ou les compositions de traitement de surface du papier selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles possèdent une brillance TAPPI 75° selon Lehmann supérieure à celle d'une sauce de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants .

25

Enfin, et de manière préférentielle, les sauces de couchage ou les compositions de traitement de surface du papier ou les compositions de charge de masse non couchée selon l'invention, se caractérisent en ce que la courbe, déterminée selon le test d'imprimabilité ISIT dont le mode opératoire est explicité à l'exemple 9 et représentant la force de décollement d'encre en fonction du temps, possède des

30

pentres de montée et de descente plus faibles et une valeur maximale plus élevée que les sauces de couchage ou les compositions de traitement de surface du papier ou les compositions de charge de masse non couchée contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

5

De plus, les feuilles de papier contenant, dans la masse, les compositions composites selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles possèdent une blancheur, déterminée selon la norme TAPPI T452 ISO 2470, supérieure aux feuilles de papier contenant, dans la masse, les simples suspensions des mélanges de charges ou pigments correspondants et en ce qu'elles possèdent une opacité, mesurée selon la norme DIN 53146, supérieure aux feuilles de papier contenant les simples suspensions des mélanges de charges ou pigments correspondants.

10

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants, qui ne sauraient être limitatifs et notamment quant à l'ordre d'introduction des divers constituants des compositions composites.

15

#### EXEMPLE 1 :

20

Cet exemple concerne la préparation des compositions composites contenant différents pigments ou charges.

Les viscosités spécifiques mentionnées dans tous les exemples sont déterminées par la méthode définie dans le EP 0 542 643.

#### Essai n° 1 :

25

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % d'un marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde

30

d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 70 % de concentration d'un mélange marbre-talc.

5     Essai n° 2 :

Pour cet essai, illustrant l'invention, on réalise la préparation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention par l'introduction dans un mélangeur et sous agitation de :

- 10     - 750 grammes sec de marbre norvégien de granulométrie telle que 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminée par la mesure Sédigraph 5100,
- 250 grammes sec d'un talc provenant de Finlande de granulométrie telle que 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminée par la mesure Sédigraph 5100,
- 15     - 5 grammes sec d'un agent liant acrylique de composition monomérique égale à 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène.
- la quantité d'eau nécessaire à la formation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention, à 65 % de concentration en matière sèche.

20

Après 30 minutes d'agitation et de formation de la co-structure entre les grains de marbre et de talc à l'aide de l'agent liant, il est ajouté, à la composition selon l'invention, 5,2 grammes sec d'un agent dispersant de l'art antérieur à savoir un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de viscosité spécifique égale à 0,5 ainsi que le complément de soude et d'eau nécessaire pour obtenir une

25     suspension aqueuse de la composition composite selon l'invention présentant une concentration en matière sèche égale à 59,1 % et un pH entre 9 et 10.

Essai n° 3 :

- 30     Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de craie de Champagne de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par

la mesure Sédigraph 5100 et contenant 0,80 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,5 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 62,1 % de concentration d'un mélange craie-talc.

10 Essai n° 4 :

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le marbre par de la craie de Champagne de même granulométrie.

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de craie - 25 % en poids sec de talc) à 57 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 5 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 51 % de carbonate de calcium précipité de granulométrie équivalente à 60 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et dispersé avec 0,3 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 54,5 % d'un mélange carbonate de calcium précipité-talc.

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de carbonate de calcium précipité - 25 % en poids sec de talc) à 58 % de concentration en matière sèche.

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 1,00 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un mica autrichien de granulométrie équivalente à 18 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 0,25 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 68,6 % de concentration d'un mélange marbre-mica.

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le talc par du mica autrichien de granulométrie équivalente à 18 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm.

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de marbre - 25 % en poids sec de mica) à 61,3 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 9 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un kaolin anglais de granulométrie équivalente à 64 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,2 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 70,2 % de concentration d'un mélange marbre-kaolin.

Essai n° 10 :

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le talc par du kaolin anglais de granulométrie équivalente à 64 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100.

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de marbre - 25 % en poids sec de kaolin) à 62,1 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 11 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un dioxyde de titane de type rutil de granulométrie équivalente à 86 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,32 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité



spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 71,5 % de concentration d'un mélange marbre-dioxyde de titane.

Essai n° 12 :

- 5 Pour cet essai, illustrant l'invention, la préparation de la composition co-structurée est réalisée avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le talc par du dioxyde de titane de type rutile de granulométrie équivalente à 86 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm.
- 10 Après la formation de la co-structure entre les grains de marbre et de dioxyde de titane à l'aide de l'agent liant, il est ajouté, 0,15 % en poids sec d'un agent dispersant de l'art antérieur à savoir un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,5.

- 15 On obtient alors une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de marbre - 25 % en poids sec de dioxyde de titane) à 58,8 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 13 :

- 20 Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec :
- 25 - 125 grammes sec d'une suspension aqueuse de kaolin anglais de granulométrie équivalente à 64 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 0,3 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4
- 30 - et 125 grammes sec d'une suspension aqueuse de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4

de manière à obtenir une suspension aqueuse à 70,2 % de concentration en matière sèche d'un mélange marbre-kaolin-talc.

Essai n° 14 :

- 5 Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec un mode opératoire et du matériel identique en tout point à l'essai n° 2, en remplaçant la moitié du talc par du kaolin anglais de granulométrie équivalente à 64 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm mesurée par analyse Sédigraph 5100.
- 10 On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention (75 % en poids sec de marbre - 12,5 % en poids sec de kaolin - 12,5 % en poids sec de talc) à 60,0 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 15 :

- 15 Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 800 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 200 grammes sec d'une suspension aqueuse d'hydroxyde d'aluminium cristallin de granulométrie équivalente à 72 %
- 20 des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 0,3 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 de manière à obtenir une suspension aqueuse à 70,9 % de concentration en matière sèche d'un mélange marbre-hydroxyde d'aluminium.

25 Essai n° 16 :

- Pour cet essai, illustrant l'invention, on réalise la préparation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention par l'introduction dans un mélangeur et
- sous agitation de :
- 30 - 800 grammes sec de marbre norvégien de granulométrie telle que 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminée par la mesure Sédigraph 5100,

- 200 grammes sec d'un hydroxyde d'aluminium cristallin de granulométrie telle que 72 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminée par la mesure Sédigraph 5100,
  - 4 grammes sec d'un agent liant acrylique de composition monomérique égale à 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène.
  - la quantité d'eau nécessaire à la formation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention, à 65% de concentration en matière sèche.
- 10 Après 30 minutes d'agitation et de formation de la co-structure entre les grains de marbre et d'hydroxyde d'aluminium à l'aide de l'agent liant, il est ajouté, à la composition selon l'invention, 5,6 grammes sec d'un agent dispersant de l'art antérieur à savoir un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de viscosité spécifique égale à 0,5 ainsi que le complément de soude et d'eau
- 15 nécessaire pour obtenir une suspension aqueuse de la composition composite selon l'invention présentant une concentration en matière sèche égale à 60,3 % et un pH entre 9 et 10.

Essai n° 17 :

- 20 Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 800 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 200 grammes sec d'une suspension
- 25 aqueuse d'un condensat urée-formol de surface spécifique égale à 17 m<sup>2</sup>/g mesurée selon la méthode BET (DIN 66132) et contenant 0,5 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 de manière à obtenir une suspension aqueuse à 45,1 % de concentration en matière sèche d'un mélange marbre-condensat d'urée-formol.

**Essai n° 18 :**

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec un mode opératoire et du matériel identique en tout point à l'essai n° 16, en remplaçant l'hydroxyde d'aluminium par un condensat urée-formol de surface spécifique égale à 17 m<sup>2</sup>/g mesurée selon la méthode BET (DIN 66132).

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention (80 % en poids sec de marbre - 20 % en poids sec d'un condensat urée-formol) à 51,2 % de concentration en matière sèche.

**Essai n° 19 :**

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 800 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 200 grammes sec d'une suspension aqueuse de cellulose blanchie de granulométrie équivalente à 99 % des particules ont un diamètre inférieur à 75 mm mesuré par tamiseur à courant d'air du type Alpine LS 200 et contenant 0,5 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 de manière à obtenir une suspension aqueuse à 44,8 % de concentration en matière sèche d'un mélange marbre-cellulose blanchie.

**Essai n° 20 :**

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec un mode opératoire et du matériel identique en tout point à l'essai n° 16, en remplaçant l'hydroxyde d'aluminium par de la cellulose blanchie de granulométrie équivalente à 99 % des particules ont un diamètre inférieur à 75 mm mesurée par tamiseur à courant d'air du type Alpine LS 200.

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention (80 % en poids sec de marbre - 20 % en poids sec de cellulose blanchie) à 46,9 % de concentration en matière sèche.

5     Essai n° 21 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 500 grammes sec d'une craie de Champagne de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminée par la mesure Sédigraph 5100 avec 500 grammes d'un talc australien de granulométrie équivalente à 25 % des particules  
10     ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminée par la mesure Sédigraph 5100 pour obtenir un mélange pulvérulent craie-talc à 100 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 22 :

15     Pour cet essai, illustrant l'invention, on réalise la préparation de la composition co-structurée, sous forme de poudre selon l'invention, par l'introduction dans un mélangeur et sous agitation de :

- 500 grammes sec d'une craie de Champagne de granulométrie telle que 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminée par la mesure Sédigraph  
20     5100,

- 500 grammes sec d'un talc provenant d'Australie de granulométrie telle que 25 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminée par la mesure Sédigraph 5100,

- 10 grammes sec d'un agent liant acrylique de composition monomérique égale à  
25     90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 23 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 900 grammes sec  
30

d'une suspension aqueuse d'un talc finlandais de granulométrie équivalente à 45% des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph

5100 et contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 avec 100 grammes sec d'un kaolin américain de granulométrie équivalente à 91% des particules ont un diamètre inférieur à 0,5 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 pour obtenir une suspension aqueuse à 67,8% de concentration d'un mélange talc-kaolin.

#### EXEMPLE 2 :

Cet exemple illustre la préparation de compositions composites selon l'invention à divers ratios de pigments ou charges.

A cet effet, on prépare, avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2 à l'exception de la quantité d'eau qui est ajoutée en une seule fois pour obtenir la concentration en matière sèche finale, les compositions composites selon l'invention comprenant :

#### Essai n° 24 :

95 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100

5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100

0,1 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène

et remise en suspension aqueuse à 59,8 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,67 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de viscosité spécifique égale à 0,54.

**Essai n° 25 :**

- 90 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 5 10 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,2 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 10 et remise en suspension aqueuse à 59,8 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,63 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de viscosité spécifique égale à 0,54.

15

**Essai n° 26 :**

- 85 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 20 15 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,3 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 25 et remise en suspension aqueuse à 34,0 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,78 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

30

**Essai n° 27 :**

- 80 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 5 20 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,4 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 10 et remise en suspension aqueuse à 59,7 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,56 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de viscosité spécifique égale à 0,54.

15

**Essai n° 28 :**

- 70 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 20 30 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,6 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 25 et remise en suspension aqueuse à 37,5 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,64 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

30



Essai n° 29 :

- 70 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 5 30 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,6 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 10 et remise en suspension aqueuse à 58,0 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,49 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium partiellement neutralisé de viscosité spécifique égale à 0,5.

15

Essai n° 30 :

- Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 700 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 avec 300 grammes sec d'une suspension aqueuse de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 %
- 20
- 25 en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 66,4 % de concentration d'un mélange marbre-talc.

Essai n° 31 :

- 30 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100

- 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 5 1,0 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrilphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- et remise en suspension aqueuse à 59,8 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,7 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium partiellement neutralisé de
- 10 viscosité spécifique égale à 0,5 et 0,2 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un condensat d'acide naphthalène sulfonique.

Essai n° 32 :

- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 15 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 20 1,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrilphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- et remise en suspension aqueuse à 56,6 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,63 % en poids sec, par rapport au poids sec
- 25 total des charges, d'un polyacrylate de sodium partiellement neutralisé de viscosité spécifique égale à 0,5 et 0,05 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un condensat d'acide naphthalène-sulfonate.

EXEMPLE 3 :

- 30 Cet exemple illustre la préparation de compositions composites selon l'invention avec différentes quantités d'agent liant pour une même composition en pigment ou charge.

A cet effet, on prépare avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'exemple 2, les compositions composites selon l'invention comprenant comme charges :

- 5        75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un
- 10        diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100.
- et comme liant différentes quantités d'un même agent liant.

Ces différentes quantités testées de l'agent liant, composé de 90% en poids d'acide acrylique et 10% en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde

15 d'éthylène, sont :

Essai n°33

0,13 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de l'agent liant

- 20        La remise en suspension aqueuse à 36,8 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

25        Essai n° 34 :

0,25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de l'agent liant.

- La remise en suspension aqueuse à 36,6 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au
- 30        poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

Essai n° 35 :

0,38 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de l'agent liant.

5 La remise en suspension aqueuse à 36,7 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

Essai n° 36 :

10 1,25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de l'agent liant.

15 La remise en suspension aqueuse à 36,1 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

EXEMPLE 4 :

Cet exemple illustre la préparation de compositions composites selon l'invention avec des charges ou pigments de différentes granulométries.

20

A cet effet, on prépare avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'exemple 2, les compositions composites selon l'invention comprenant :

Essai n° 37 :

25 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100

25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un

30 diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100

- 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène et remise en suspension aqueuse à 36,5 % de concentration en matière sèche
- 5 par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

Essai n° 38 :

- 10 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 35 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un
- 15 diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène et remise en suspension aqueuse à 36,4 % de concentration en matière sèche
- 20 par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

Essai n° 39 :

- 25 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc australien de granulométrie équivalente à 25 % des particules ont un
- 30 diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100

- 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène et remise en suspension aqueuse à 35,4 % de concentration en matière sèche
- 5 par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 40 :

- 10 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc américain de granulométrie équivalente à 35 % des particules ont un
- 15 diamètre inférieur à 2 mm mesuré par la méthode Sédigraph 5100
- 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 
- 20 et remise en suspension aqueuse à 36,1 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 41 :

- 25 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de craie de champagne de granulométrie équivalente à 36 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc australien de granulométrie équivalente à 25 % des particules ont un
- 30 diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100

- 2 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène et remise en suspension aqueuse à 59 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,35 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 42 :

- 10 Cet essai est un essai comparatif de l'essai précédent et illustre la préparation d'une suspension aqueuse selon l'art antérieur par simple mélange de
- 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'une suspension de craie de Champagne de granulométrie équivalente à 36 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 0,07 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7
- 15 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'une suspension de talc australien de granulométrie équivalente à 25 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4
- 20 pour obtenir une suspension aqueuse à 71,7 % de concentration en matière sèche d'un mélange craie-talc

25

EXEMPLE 5 :

Cet exemple concerne l'utilisation de divers agents liants.

- Dans ce but, on prépare avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, les compositions composites selon l'invention comprenant comme charges 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et 25 % en

poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 mm déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et comme liant différentes quantités des différents agents liants suivants :

5

Essai n° 43 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 1,78.

10 La remise en suspension aqueuse à 59,7 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 44 :

15 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 1,55.

La remise en suspension aqueuse à 60,4 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude,  
20 de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 45 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 0,95.

25 La remise en suspension aqueuse à 59,8 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 46 :

30 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un polyacrylate acide neutralisé à 10 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 5,00.



La remise en suspension aqueuse à 59,9 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 47 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un homopolymère du méthacrylate d'alcool cétostéarylique.

La remise en suspension aqueuse à 59,2 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,45 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 48 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un copolymère composé de 98 % en poids d'acide méthacrylique et 2 % en poids de méthacrylate d'alcool cétostéarylique.

La remise en suspension aqueuse à 59,7 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 49 :

0,025 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent

liant qui est un chlorure d'ammonium quaternaire de formule

$$\text{Cl}^- \text{R}_1-\text{N}^+-\text{R}_3$$

$\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ | \\ \text{R}_4 \end{array}$

avec  $\text{R}_1$  = radical méthyle

$\text{R}_2 = \text{R}_3 =$  radical lauryle

$R_4$  = radical benzyle

5 La remise en suspension aqueuse à 59,3 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 50 :

10 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un alcool linéaire comprenant 12 atomes de carbone.

15 La remise en suspension aqueuse à 55,0 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 51 :

20 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un alcool linéaire comprenant 18 atomes de carbone.

25 La remise en suspension aqueuse à 55,1 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,38 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

EXEMPLE 6 :

30 Cet exemple concerne la mise en évidence de la formation de la co-structure ou co-adsorption par la mesure et la comparaison de l'homogénéité des différentes suspensions de compositions composites obtenues par dilution à 20 % de concentration en matière sèche.

Dans ce but on dilue à 20 % de concentration les diverses suspensions aqueuses des compositions composites selon l'invention ainsi que les suspensions de l'art antérieur. On en mesure la cohésion macroscopique par le test d'homogénéité qui consiste à déterminer la teneur en sec de la charge présentant au moins un site hydrophile en deux points distincts de la suspension représentative de l'essai, à savoir un point situé au fond du flacon et un point situé à la surface du flacon après séchage à l'étuve de la suspension.

Une fois sec, la teneur en ion calcium de chaque échantillon est déterminée après solubilisation à l'HCl par complexométrie EDTA à un pH de 12 et à l'aide d'un indicateur coloré noir ériochrome T.

Essai n° 52 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 1.

Essai n° 53 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 47.

20

Essai n° 54 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 43.

25

Essai n° 55 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 44.

Essai n° 56 :

30

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 45.

Essai n° 57 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 46.

5 Essai n° 58 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 48.

Essai n° 59 :

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 49.

Essai n° 60 :

15 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 50.

Essai n° 61 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 51.

---

20

Essai n° 62 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 11.

25 Essai n° 63 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 12.

Essai n° 64 :

30 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 13.

Essai n° 65 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 14.

5      Essai n° 66 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 15.

Essai n° 67 :

10      Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 16.

Essai n° 68 :

15      Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 17.

Essai n° 69 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 18.

---

20

Essai n° 70 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 19.

25      Essai n° 71 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 20.

Essai n° 72 :

30      Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 42.

Essai n° 73 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 41.

5 Essai n° 74 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 29.

Essai n° 75 :

10 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 30.

Essai n° 76 :

15 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de l'essai n° 23.

Il est à noter que dans cet essai la méthode utilisée pour mesurer l'homogénéité macroscopique de la suspension est différente de celle des essais précédents.

En effet, le dosage ne se fait pas par complexométrie mais par analyse RFA qui  
 20 consiste à prendre 0,2 g de l'échantillon sec que l'on mélange avec 1,625 g de tétraborate de lithium que l'on chauffe jusqu'à la température de fusion pour obtenir un disque que l'on passe dans un appareil XRF 9400 de la société ARL (Suisse) pour la détermination des éléments par lecture des oxydes présents et calcul subséquent du kaolin présent.

25 Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 1 suivant.

30



- TABLEAU 1 -

	ESSAI n°	HOMOGENEITE % CaCO <sub>3</sub> en surface % CaCO <sub>3</sub> au fond		
5	Art antérieur	52	93,4 - 14,9	
	Invention	53	72,5 - 74,8	
	Invention	54	73,0 - 75,5	
	Invention	55	73,7 - 73,7	
	Invention	56	73,4 - 73,9	
	Invention	57	73,9 - 73,2	
	10	Invention	58	74,9 - 76,6
		Invention	59	75,7 - 75,2
		Invention	60	75,3- 74,5
		Invention	61	73,9 - 73,8
15	Art antérieur	62	74,7 - 63,9	
	Invention	63	74,4 - 73,4	
	Art antérieur	64	88,9 - 25,4	
	Invention	65	73,2 - 72,5	
	Art antérieur	66	90,2 - 37,1	
	Invention	67	83,1 - 83,5	
	Art antérieur	68	45,2 - 89,1	
	Invention	69	85,0 - 82,1	
	Art antérieur	70	29,6 - 85,5	
	Invention	71	81,7 - 80,5	
20	Art antérieur	72	33,6 - 54,6	
	Invention	73	49,6 - 49,6	
	Invention	74	68,8 - 69,2	
	Art antérieur	75	91,9 - 32,5	
	Art antérieur	76	23,0 - 2,0 *	

\* % kaolin en surface - % kaolin au fond

25

30

La lecture du tableau 1 permet de constater que les suspensions aqueuses contenant des compositions composites co-structurées selon l'invention possèdent une teneur en charges présentant au moins un site hydrophile plus homogène en différents points que celle contenant les simples mélanges de l'art antérieur.

5

#### EXEMPLE 7 :

Cet exemple concerne la mise en évidence de la formation de la co-structure ou co-adsorption par la mesure et la comparaison de la viscosité et de l'homogénéité des différentes sauces de couchage papetières obtenues.

10

Dans ce but, on prépare les sauces de couchage (essais n° 77 à 86) en mélangeant dans l'eau, les compositions composites de charges ou pigments à tester avec 100 parts de composition à tester à 65 % en matière sèche  
12,5 parts d'un latex styrène-butadiène carboxylé commercialisé sous le nom

15

DL 950 par la société Dow Chemical

et une quantité d'eau nécessaire pour obtenir une teneur en matière sèche de 40 % pour les essais n° 77 à 84, et une teneur en matière sèche de l'ordre de 20 % pour les essais n° 85 et 86.

20

Les sauces de couchage ainsi préparées sont alors soumises aux mesures de viscosités Brookfield à température ambiante à 20 tours/minute et à 100 tours par minute au moyen d'un viscosimètre Brookfield type DVII équipé du mobile adéquat.

25

Elles font ensuite l'objet du test d'homogénéité avec le même mode opératoire que celui de l'exemple précédent.

#### Essai n° 77 :

30

Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 2.



Essai n° 78 :

Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 1.

5 Essai n° 79 :

Cet essai, illustrant une sauce de couchage selon l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 4.

Essai n° 80 :

10 Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 3.

Essai n° 81 :

15 Cet essai, illustrant une sauce de couchage selon l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 6.

Essai n° 82 :

Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 5.

---

20

Essai n° 83 :

Cet essai, illustrant une sauce de couchage selon l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 8.

25 Essai n° 84 :

Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 7.

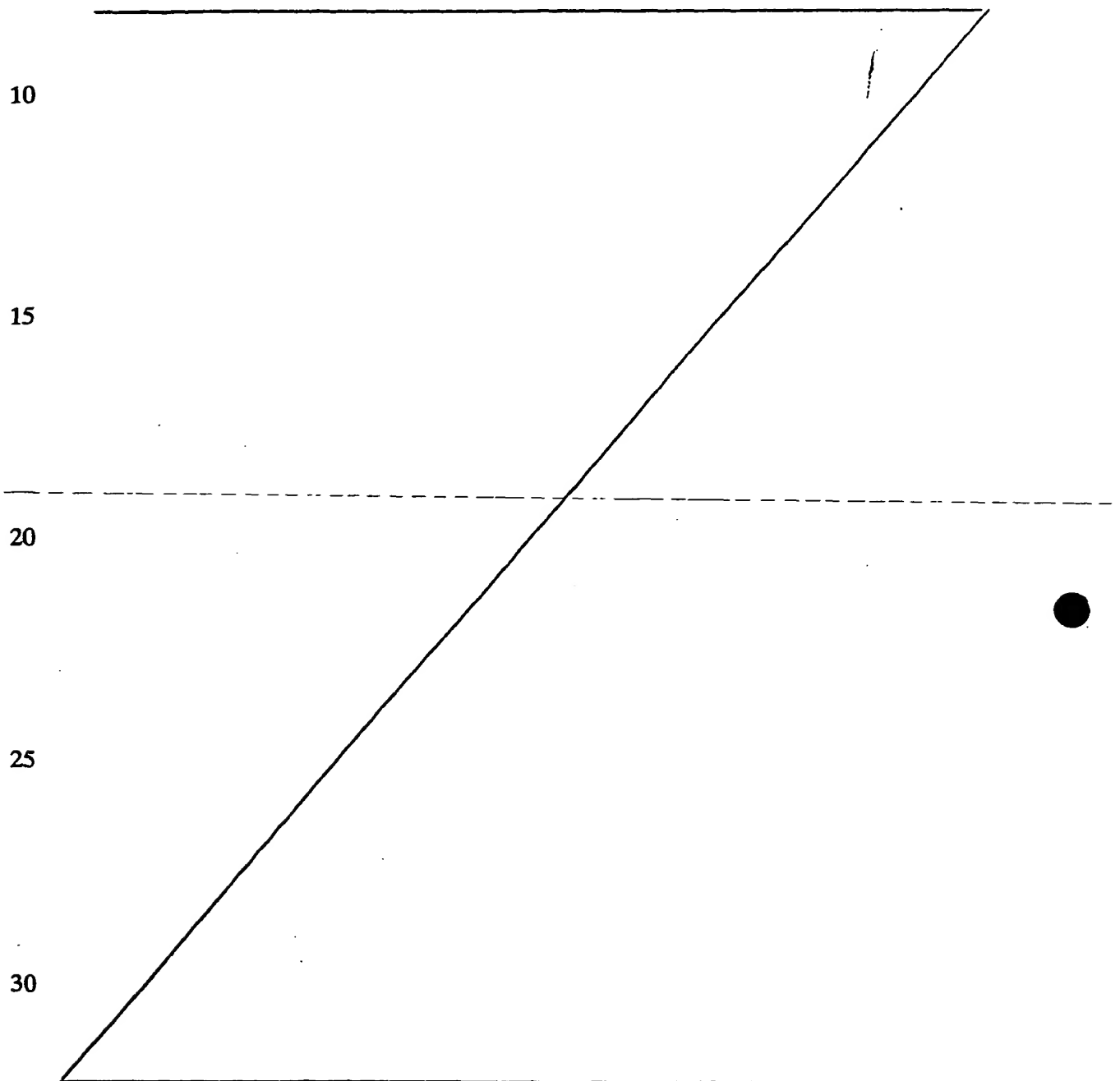
Essai n° 85 :

30 Cet essai, illustrant une sauce de couchage selon l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 10.

Essai n° 86 :

Cet essai, illustrant une sauce de couchage de l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 9.

- 5 Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 2 suivant, la consistance des sauces de couchage de chacun des essais étant déterminée par l'introduction d'une spatule contenant lesdites sauces.



- TABLEAU 2 -

	ESSAI n°	VISCOSITE en mPa.s (20 T/mn)	VISCOSITE en mPa.s (100 T/mn)	CONSISTANCE	HOMOGENEITE % CaCO <sub>3</sub> en surface % CaCO <sub>3</sub> au fond
Invention	77	190	66	Mou	63,5 - 63,1
Art antérieur	78	14	24	Dur	76,1 - 34,8
Invention	79	765	180	Mou	62,6 - 63,0
Art antérieur	80	110	60	Moyennement dur	75,5 - 22,3
Invention	81	75	50	Mou	61,2 - 64,1
Art antérieur	82	16	29	Dur	65,8 - 48,5
Invention	83	242	88	Mou	64,1 - 64,4
Art antérieur	84	18	20	Dur	68,0 - 23,0
Invention	85	885	217	Mou	62,6 - 63,3
Art antérieur	86	55	47	Moyennement dur	66,4 - 50,5

La lecture du tableau 2 permet de constater que les sauces de couchage selon l'invention contenant les suspensions aqueuses des compositions composites co-structurées selon l'invention possèdent un aspect mou et une viscosité Brookfield plus élevée que celle des simples mélanges comparatifs de l'art antérieur illustrant ainsi la co-structuration des charges ou pigments. On peut également voir qu'elles possèdent une teneur en charges présentant au moins un site hydrophile plus homogène en différents points des sauces que celle contenant les simples mélanges de l'art antérieur.

#### 10 EXEMPLE 8 :

Cet exemple concerne la mesure du comportement rhéologique des différentes compositions aqueuses préparées selon le mode opératoire de l'exemple 1.

15 Le comportement rhéologique des différentes suspensions aqueuses ainsi préparées selon le mode opératoire de l'exemple 1 est mesuré, à 20°C, à l'aide d'un viscoélasticimètre Stress Tech® de la société Reologica Instruments AB (Suède) équipé de cylindres coaxiaux CC25.

~~Le mode opératoire pour la mesure du comportement rhéologique de la~~  
 20 suspension est identique pour chacun des essais, à savoir pour chaque essai, on injecte dans le cylindre du viscoélasticimètre un échantillon de la suspension à tester et on lui applique un pré-cisaillement de 10 Pa pendant 12 secondes puis après 180 secondes d'attente, on lui applique un cisaillement progressant linéairement de 0,025 Pa à 20 Pa en 100 secondes et 40 intervalles.

25

La limite d'écoulement, correspondant au cisaillement appliqué à la suspension pour rompre les liaisons internes et obtenir une suspension dont la viscosité diminue, est déterminée par la valeur maximale de la courbe viscosité en Pa.s en fonction du cisaillement en Pa.

30

Essai n° 87 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 2.

5 Essai n° 88 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 1.

Essai n° 89 :

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 4.

Essai n° 90 :

15 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 3.

Essai n° 91 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 6.

---

20

Essai n° 92 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 5.

25 Essai n° 93 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 8.

Essai n° 94 :

30 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 7.

Essai n° 95 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 10.

5 Essai n° 96 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 9.

Essai n° 97 :

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 12.

Essai n° 98 :

15 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 11.

Essai n° 99 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 14.

20

Essai n° 100 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 13.

25 Essai n° 101 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 15.

Essai n° 102 :

30 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 16.

Essai n° 103 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 17.

5 Essai n° 104 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 18.

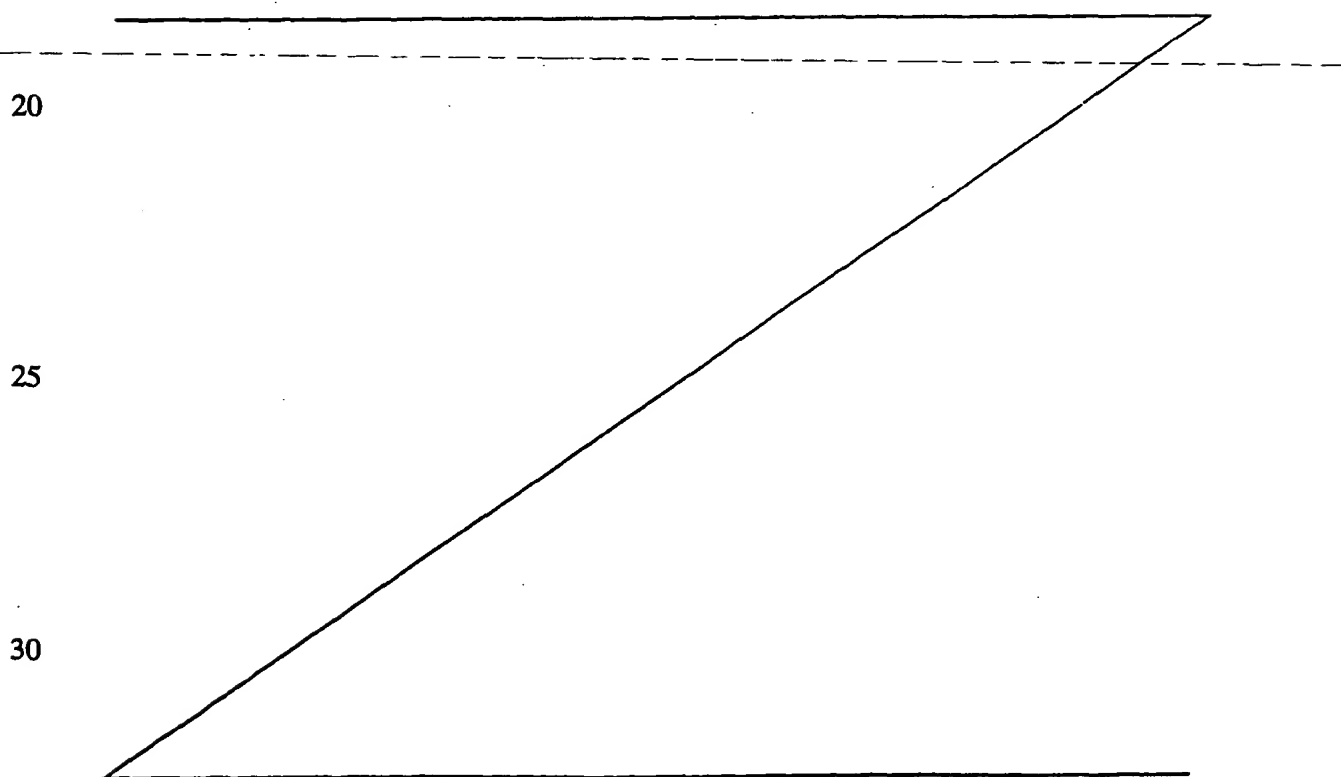
Essai n° 105 :

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la suspension aqueuse du mélange de l'essai n° 41.

Essai n° 106 :

15 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la suspension aqueuse de la composition composite selon l'essai n° 42.

Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans le tableau 3 suivant :



- TABLEAU 3 -

	ESSAI n°	VISCOSITE en Pa.s	LIMITE D'ÉCOULEMENT en Pa
Invention	87	642	3,072
Art antérieur	88	6,90	0,04465
Invention	89	164	0,9573
Art antérieur	90	1,49	0,03728
Invention	91	14 700	8,141
Art antérieur	92	0,527	0,03056
Invention	93	235	0,5842
Art antérieur	94	3,07	0,02965
Invention	95	1330	1,708
Art antérieur	96	38,4	0,3594
Invention	97	286	0,709
Art antérieur	98	12,32	0,079
Invention	99	2157	4,824
Art antérieur	100	4,81	0,102
Art antérieur	101	1,56	0,047
Invention	102	92	0,445
Art antérieur	103	43,2	0,099
Invention	104	589	0,336
Invention	105	938	1,580
Art antérieur	106	40,6	0,185

5

10

15

20

25

30



La lecture du tableau 3 permet de constater que les suspensions aqueuses des compositions composites co-structurées selon l'invention possèdent une limite d'écoulement supérieure à celle des simples mélanges comparatifs de l'art antérieur, caractéristique de suspensions présentant une bonne stabilité.

5

**EXEMPLE 9 :**

Cet exemple concerne la mise en évidence de la qualité d'imprimabilité des différentes sauces de couchage papetières obtenues dans l'exemple 7.

- 10 Ce test d'imprimabilité dénommé ISIT (Ink Surface Interaction Test) est basé sur une installation d'impression munie d'un dispositif de création et de mesure de la force nécessaire pour séparer un disque de décollement, d'un film d'encre d'impression. Cette installation constituée d'une part par ce dispositif de création et de mesure de force et d'autre part par un disque encreur tournant au dessus de la
- 15 feuille de papier à tester est commercialisée sous le nom « Ink Surface Interaction Tester » par la société SeGan Ltd.

- Pour ce faire, on prépare tout d'abord les différentes feuilles de papier à tester en
- ~~appliquant les différentes sauces de couchage à tester sur ces feuilles de papier à~~ -----
- 20 l'aide de la coucheuse de laboratoire Erichsen Modèle 624 de la société Erichsen GmbH+Co. KG (Allemagne) équipées de lames roulantes échangeables.

- Le papier ainsi couché à 7,5 g/m<sup>2</sup> et à tester est fixé sur un rouleau muni d'une bande adhésive double face. L'application d'une encre offset est effectuée par la
- 25 mise en contact du disque encreur d'une largeur de 25 mm lors d'une rotation de 180°. La vitesse et la pression d'impression sont ajustables et sont de l'ordre de 0,5 m/s et 50 kg respectivement. Le volume d'encre est dans les conditions standards de 0,3 cm<sup>3</sup> résultant ainsi en une épaisseur d'environ 1 g/m<sup>2</sup> d'encre sur la feuille de papier à tester.

30

Le procédé d'impression est suivi d'une séquence de mesures répétées de la force de décollement, à des intervalles de temps pré-sélectionnés dépendants de ce

temps mis pour séparer ce disque de décollement (de même dimension que le disque d'impression) du film d'encre.

5 Un revêtement en caoutchouc nitrile de qualité impression offset est habituellement utilisé pour le disque de décollement mais tout matériau équivalent peut être employé.

10 La force de contact entre le disque de décollement et l'encre est mesurée par un système générant une force électro-magnétique. On ajuste l'amplitude et la durée de la force de décollement pour aboutir à une adhésion uniforme entre la surface du film et le disque de décollement au bout de 3 secondes. Une faible rotation de la feuille de papier pendant l'application de la force électro-magnétique permet d'assurer un contact intime et une continuité du film d'encre. A l'arrêt de la force magnétique, le disque de décollement se rétracte du film imprimé par la force d'un  
15 ressort tendu, force suffisante pour séparer le disque du film d'encre. Une jauge de contrainte, fixée entre le disque de décollement et le ressort, génère un signal qui est enregistré comme la force de décollement.

----- La séquence est automatiquement répétée pour 13 cycles. -----  
20 Au premier et au treizième cycles les densités d'impression sont mesurées à l'aide d'un densitomètre Gretag D 186.

Ce mode opératoire est utilisé pour chacune des sauces de couchage à tester, ainsi :

25

L'essai n° 107 :

Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 77.

L'essai n° 108 :

30 Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 78.

L'essai n° 109 :

Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 79.

L'essai n° 110 :

- 5 Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 80.

L'essai n° 111 :

Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 81.

10 L'essai n° 112 :

Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 82.

L'essai n° 113 :

Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 83.

15

L'essai n° 114 :

Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 84.

L'essai n° 115 :

- 20 Illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage selon l'essai n° 85.

L'Essai n° 116 :

Illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 86.

- 25 Tous les résultats expérimentaux sont consignés dans les tableaux 4 et 5 suivants et les graphes 1 à 5 rassemblés à la fin de la présente demande.

Le tableau 4 contient les résultats de la valeur de la force de décollement en fonction du temps alors que le tableau 5 contient les valeurs de densité  
30 d'impression des essais n° 107 à 110.

Les graphes 1 à 5 sont représentatifs de la force à appliquer pour décoller le disque du film après impression en fonction du temps et peuvent être interprétés en prenant en compte les trois phases suivantes :

(i) le temps de montée,

5 qui est principalement relatif à la rapidité d'absorption et de pénétration de l'encre lors du contact initial de l'encre sur la surface à imprimer.

La microporosité et la mouillabilité de cette surface sont les facteurs majeurs pour le temps de montée de cette force.

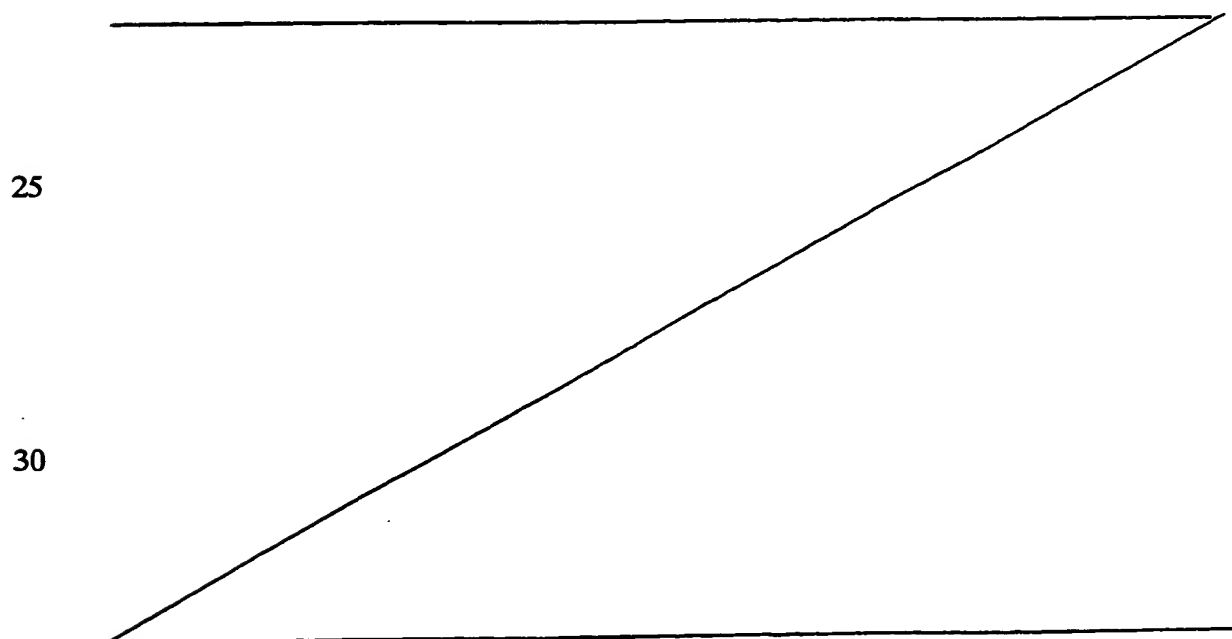
10 Plus ce temps de montée à la valeur maximale de la force est long, mieux le liant de l'encre est absorbé, moins le film d'encre est brisé, meilleure est l'adhésion entre l'encre et le papier, meilleur est donc le résultat.

(ii) La valeur maximale de la force de décollement,

15 qui mesure d'une part l'adhésion de la couche d'encre immobilisée en contact, le substrat d'impression et d'autre part la cohésion avec l'encre contenue à la surface du substrat. Ainsi, plus cette valeur maximale de la force de décollement est élevée pour une cohésion constante, meilleure est l'adhésion et meilleur est le rendu d'impression.

(iii) Le temps de diminution de la force,

20 qui traduit le séchage de l'encre.  
Plus cette diminution est lente, plus le séchage de l'encre est lent, moins il y a de rupture dans la structure de l'encre, meilleur est le rendu d'impression.



30

25

20

15

10

5

- TABLEAU 4 -

Temps : 5 secondes	Essai n° 107 Invention	Essai n° 108 Art antérieur	Essai n° 109 Invention	Essai n° 110 Art antérieur	Essai n° 111 Invention	Essai n° 112 Art antérieur	Essai n° 113 Invention	Essai n° 114 Art antérieur	Essai n° 115 Invention	Essai n° 116 Art antérieur
Temps : 15 secondes	Force : 1,89	Force : 3,93	Force : 2,73	Force : 3,74	Force : 3,94	Force : 4,32	Force : 2,82	Force : 2,70	Force : 3,29	Force : 4,67
Temps : 26 secondes	Force : 5,22	Force : 6,39	Force : 5,52	Force : 5,98	Force : 6,61	Force : 5,34	Force : 5,08	Force : 4,99	Force : 6,60	Force : 6,55
Temps : 37 secondes	Force : 6,71	Force : 6,11	Force : 6,46	Force : 5,89	Force : 6,77	Force : 5,27	Force : 6,30	Force : 5,39	Force : 7,38	Force : 6,08
Temps : 57 secondes	Force : 7,19	Force : 5,68	Force : 6,85	Force : 5,52	Force : 6,36	Force : 4,84	Force : 6,37	Force : 5,28	Force : 7,22	Force : 5,30
Temps : 78 secondes	Force : 7,21	Force : 5,45	Force : 6,84	Force : 5,50	Force : 5,63	Force : 4,63	Force : 6,10	Force : 4,63	Force : 6,19	Force : 3,74
Temps : 98 secondes	Force : 6,77	Force : 4,61	Force : 6,64	Force : 4,88	Force : 5,44	Force : 3,89	Force : 5,46	Force : 3,04	Force : 5,00	Force : 3,07
Temps : 139 secondes	Force : 6,06	Force : 4,41	Force : 6,37	Force : 4,71	Force : 4,56	Force : 2,95	Force : 5,05	Force : 2,73	Force : 4,00	Force : 2,10
Temps : 179 secondes	Force : 5,34	Force : 3,25	Force : 5,38	Force : 4,30	Force : 3,51	Force : 2,42	Force : 4,16	Force : 1,65	Force : 3,25	Force : 1,25
Temps : 220 secondes	Force : 5,07	Force : 2,27	Force : 4,66	Force : 3,04	Force : 2,59	Force : 2,09	Force : 3,15	Force : 0,93	Force : 1,73	Force : 0,79
Temps : 281 secondes	Force : 4,54	Force : 1,67	Force : 3,80	Force : 2,22	Force : 2,37	Force : 1,57	Force : 2,78	Force : 1,39	Force : 1,36	Force : 0,72
Temps : 341 secondes	Force : 3,67	Force : 1,02	Force : 3,22	Force : 1,42	Force : 2,03	Force : 0,99	Force : 2,24	Force : 1,32	Force : 1,16	Force : 0,64
Temps : 402 secondes	Force : 3,12	Force : 0,88	Force : 2,67	Force : 1,01	Force : 1,21	Force : 0,90	Force : 1,55	Force : 1,19	Force : 0,71	Force : 0,59
	Force : 3,23	Force : 0,92	Force : 2,43	Force : 0,86	Force : 1,30	Force : 0,89	Force : 1,56	Force : 1,07	Force : 0,72	Force : 0,66

5

10

TABLEAU 5

15

	ESSAI n°	Densité Impression 1er cycle	Densité Impression 13eme cycle
Invention	107	1,58	1,05
Art antérieur	108	1,49	0,97
Invention	109	1,52	1,05
Art antérieur	110	1,48	0,94

20

25

30

La lecture du tableau 4 et des graphes n° 1 à 5 permet de constater que les sauces de couchage selon l'invention ont des temps de montée et de descente les plus lents, ainsi que les valeurs de force de décollement les plus élevées, ce qui signifie une meilleure imprimabilité en terme d'adhésion, de brillance et de rendu d'impression.

La lecture du tableau 5 permet de constater que les sauces de couchage selon l'invention présentent des valeurs de densité d'impression supérieures à celles des sauces de couchages comparatives de l'art antérieur.

10

#### EXEMPLE 10 :

Cet exemple concerne la mesure d'opacité et plus précisément la détermination du coefficient de diffusion de la lumière S des différentes sauces de couchage.

15 Le mode opératoire de la détermination du coefficient de la lumière S, bien connu de l'homme du métier est le suivant :

Pour chaque essai, on dispose d'une feuille de papier sans bois que l'on couche avec la sauce de couchage à tester.

20

Avant d'être couchée et pour chaque essai, cette feuille de papier de dimension 10 cm x 6 cm et avec un poids spécifique de 75,5 g/m<sup>2</sup> est pesée puis soumise à un rayonnement lumineux de longueur d'onde égale à 457 nm sur une plaque noire au moyen d'un spectrophotomètre Elrepho 2000 de Datacolor (Suisse) pour déterminer l'indice de réflexion de base R<sub>b</sub>.

25

Chacune des sauces de couchage à tester est alors appliquée sur cette feuille de papier prépesée à l'aide d'une coucheuse de laboratoire à lames roulantes échangeables commercialisée sous la référence Mod. 624 par la société Erichsen (Allemagne).

30

Chaque feuille de papier ainsi couchée à 7,5 g/m<sup>2</sup> est alors soumise à un rayonnement lumineux de longueur d'onde égale à 457 nm au moyen d'un spectrophotomètre Elrepho 2000 de Datacolor (Suisse) sur plaque noire pour déterminer l'indice de réflexion  $R_0$  et sur une pile de feuilles de papier non couchée pour déterminer l'indice de réflexion  $R_1$ ,  $r$  étant l'indice de réflexion de la pile de feuilles de papier non couché.

On détermine alors l'indice de réflexion  $R_{sc}$  de la couche seule, sur fond noir, par la formule :

$$R_{sc} = \frac{R_1 \cdot R_b - R_0 \cdot r}{(R_1 - R_0) \cdot r R_0 + R_b - r}$$

ainsi que la transmittance  $T_{sc}$  de la couche

$$T_{sc}^2 = \frac{(R_0 - R_{sc}) (1 - R_{sc} R_b)}{R_b}$$

aboutissant à une valeur théorique de réflexion  $R_\infty$  pour une couche d'épaisseur infinie donnée par la formule :

$$\frac{1 - T_{sc}^2 + R_{sc}^2}{R_{sc}} = \frac{1 + R_\infty^2}{R_\infty}$$

De cette formule le coefficient de diffusion  $S$  caractéristique de l'opacité peut être calculée sachant que, pour un poids de couche  $P$ ,

$$S.P. = \frac{1}{b} \coth^{-1} \frac{(1 - a R_{sc})}{b R_{sc}}$$



$$a = 0,5 \left( \frac{1}{R_{\infty}} + R_{\infty} \right)$$

$$\text{avec } b = 0,5 \left( 1 - \frac{1}{R_{\infty}} \right)$$

5

Essai n° 117 :

10 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 78.

Essai n° 118 :

15 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 77.

Essai n° 119 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 80.

20 Essai n° 120 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 79.

Tous les résultats sont consignés dans le tableau 6 suivant :

25

TABLEAU 6

	ART ANTERIEUR	INVENTION	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	117	118	119	120
S en m <sup>2</sup> /kg	143	157	104	136

La lecture du tableau 6 permet de constater que les sauces de couchage selon l'invention ont un coefficient de diffusion de la lumière S supérieur à celui des sauces de couchage comparatives de l'art antérieur.

5 **EXEMPLE 11 :**

Cet exemple concerne la mesure directe d'opacité et de la blancheur des sauces de couchage selon la norme TAPPI T452 ISO 2470.

10 Pour chaque essai, on dispose d'une feuille de papier sans bois de dimension 10 cm x 6 cm avec un poids spécifique de 75,5 g/m<sup>2</sup> que l'on couche avec la sauce de couchage à tester à l'aide d'une coucheuse de laboratoire à lames roulantes échangeables commercialisée sous la référence Mod. 624 par la société Erichsen (Allemagne).

15 Chaque feuille de papier ainsi couchée à 7,5 g/m<sup>2</sup> est alors soumise à un rayonnement lumineux de longueur d'onde égale à 457 nm au moyen d'un spectrophotomètre Elrepho 2000 de Data Color (Suisse) pour déterminer l'opacité et la blancheur.

---

20 Cet exemple concerne aussi la mesure de la brillance. Cette mesure de la brillance est effectuée sur les mêmes feuilles de papier couchées que celles utilisées pour les mesures directes d'opacité et de blancheur.

25 Cette méthode consiste à passer la feuille de papier couché dans le brillancemètre de laboratoire LGDL - 05/2 (Lehmann Messtechnik AG, Suisse) qui mesure la brillance 75° TAPPI selon Lehmann.

**Essai n° 121 :**

30 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 80.

Essai n° 122 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 79.

5 Essai n° 123 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 84.

Essai n° 124 :

10 Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 83.

Essai n° 125 :

15 Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 86.

Essai n° 126 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la sauce de couchage de l'essai n° 85.

20

Les résultats expérimentaux des mesures d'opacité sont consignés dans le tableau 7 suivant :

TABLEAU 7

	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	121	122
OPACITE	91,1%	92,2%

25 Les résultats expérimentaux des mesures de blancheur sont consignés dans le tableau 8 suivant :

TABLEAU 8

	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	123	124
BLANCHEUR	84,8%	87,6%

- 5 Les résultats expérimentaux des mesures de brillance sont consignés dans le tableau 9 suivant :

TABLEAU 9

	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	125	126
BRILLANCE	41,4%	48,6%

- 10 La lecture des tableaux 7 à 9 permet de constater que les sauces de couchages selon l'invention possèdent une opacité, une blancheur et une brillance supérieures à celles des sauces de couchage comparatives de l'art antérieur.

15 **EXEMPLE 12 :**

- Cet exemple concerne la mesure d'opacité selon la norme DIN 53146 et de blancheur des feuilles de papier contenant, dans la masse, les compositions de charge de masse non couchée de l'invention contenant les compositions composites selon l'invention et leurs comparaisons avec celles contenant les  
20 simples suspensions des mélanges comparatifs de l'art antérieur.

Pour ce faire, on réalise les feuilles de papier à partir d'une pulpe de cellulose de degré SR 23 contenant une pâte au sulfate sans bois et des fibres constituées à 80% de bouleau et 20% de pin. On dilue alors 45g sec de cette pulpe dans 10 litres

d'eau en présence de environ 15g sec de la composition de charges à tester pour obtenir expérimentalement une teneur en charge de 20%. Après 15 minutes d'agitation et l'ajout de 0,06% en poids sec par rapport au poids sec de papier d'un agent rétenteur du type polyacrylamide, on forme une feuille de grammage  
 5 égal à 75g/m<sup>2</sup> et chargée à 20%. Le dispositif mis en œuvre pour former la feuille est un système Rapid-Köthen modèle 20.12 MC de Haage.

Les feuilles ainsi formées sont séchées pendant 400 secondes à 92°C et un vide de 940 mbar. La teneur en charge est contrôlée par analyse des cendres.

10 On détermine alors les différentes valeur d'opacité et de blancheur selon le même mode opératoire que celui de l'exemple précédent.

Les différents essais sont les suivants.

15 Essai n° 127 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre le mélange selon l'essai n° 1.

Essai n° 128 :

~~Cet essai, illustrant l'invention, met en oeuvre la composition composite selon~~  
 20 l'essai n° 2.

Essai n° 129 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, met en œuvre le mélange selon l'essai n° 3.

25 Essai n° 130 :

Cet essai, illustrant l'invention, met en œuvre la composition composite selon l'essai n° 4.

30 Les résultats expérimentaux des mesures de blancheur sont consignés dans le tableau 10 suivant :

TABLEAU 10

	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	127	128
BLANCHEUR	86,9	87,7

5 Les résultats expérimentaux des mesures d'opacité sont consignés dans le tableau 11 suivant :

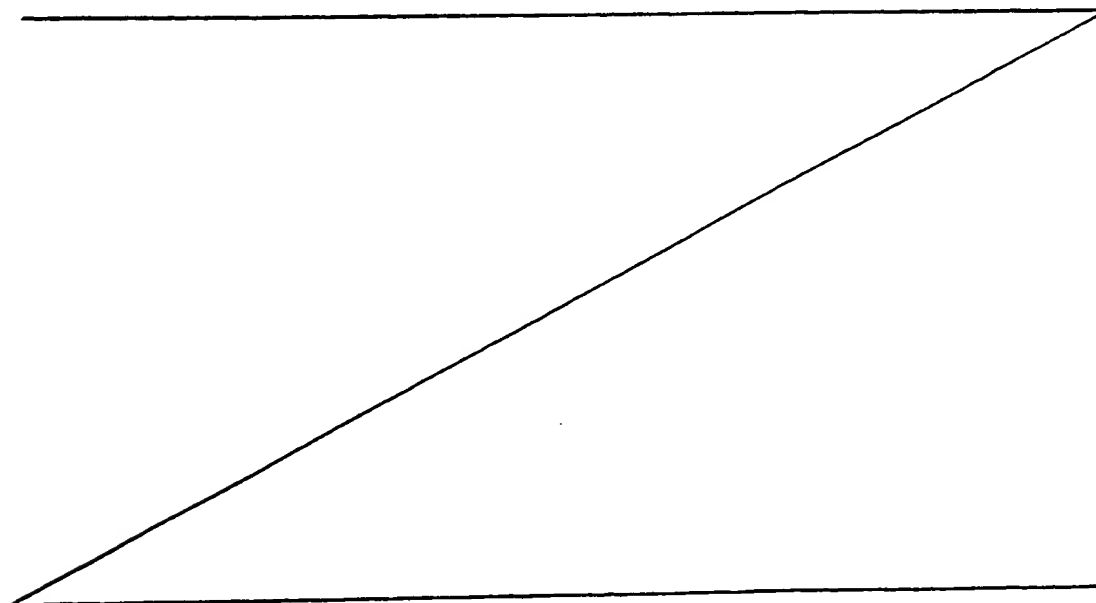
TABLEAU 11

	ART ANTERIEUR	INVENTION
ESSAI n°	129	130
OPACITE	88,7	90,3

10 La lecture des tableaux 10 et 11 permet de constater que les feuilles chargées avec les compositions composites co-structurées selon l'invention ont une opacité et une blancheur supérieure à celles chargées avec les simples mélanges correspondants de l'art antérieur.

15

20



**- REVENDICATIONS -**

- 1/ Composition composite de charges ou pigments minéraux ou organiques caractérisée en ce qu'elle contient :
- 5        a) au moins deux charges ou pigments minéraux ou organiques dont au moins l'une présente une surface dotée d'au moins un site hydrophile et au moins l'autre présente une surface dotée d'au moins un site organophile
- b) au moins un agent liant
- et en ce que les charges ou pigments minéraux ou organiques sont co-structurés
- 10       ou co-adsorbés.
- 2/ Composition composite de charges ou pigments minéraux ou organiques selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle est une composition aqueuse.
- 15       3/ Composition composite de charges ou pigments minéraux ou organiques selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle est une composition non aqueuse.
- 4/ Composition composite de charges ou pigments minéraux ou organiques selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle est une composition sèche.
- 20
- 5/ Composition composite selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisée en ce que l'agent liant est un composé organique.
- 6/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 5
- 25       caractérisée en ce que l'agent liant est supporté par un gaz.
- 7/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisée en ce que l'agent liant est choisi parmi les polymères et/ou copolymères acryliques ou vinyliques ou les polycondensats ou les produits de polyaddition tels que les polymères et/ou copolymères, dans leur état totalement acide ou partiellement neutralisé ou totalement neutralisé, de l'un au moins des monomères tels que l'acide acrylique et/ou méthacrylique, itaconique, crotonique,
- 30

fumarique, anhydride maléique ou encore, isocrotonique, aconitique, mésaconique, sinapique, undécylénique, angélique et/ou leurs esters respectifs, l'acide acrylamido méthyl propane sulfonique, l'acroléine, l'acrylamide et/ou méthacrylamide, le méthacrylamido propyl triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés ou non et/ou le diméthylallylchlorure, la vinylpyrrolidone ou bien encore un agent liant choisi parmi les acides gras linéaires ou ramifiés, ou les alcools gras linéaires ou ramifiés, ou les amines grasses linéaires ou ramifiées ou cycliques non, et saturés ou non ou bien encore un agent liant choisi parmi les sels quaternaires préférentiellement à chaînes grasses linéaires ou ramifiées d'origine végétale ou non.

8/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que la ou les charges ou le ou les pigments minéraux ou organiques présentant une surface dotée d'au moins un site hydrophile sont choisis parmi les carbonates de calcium naturels comme la craie, la calcite, le marbre ou tout autre forme de carbonate de calcium naturel provenant notamment de procédés de recyclage, ou parmi le carbonate de calcium précipité, les dolomies, les hydroxydes d'aluminium cristallins ou amorphes, les silicates précipités naturels ou synthétiques, le sulfate de calcium, les dioxydes de titane, le blanc satin, les wollastonites, la huntite, les argiles calcinées provenant notamment de procédés de recyclage ou l'amidon ou encore choisis parmi les particules minérales ou organiques organophiles ayant subi un traitement physique ou chimique de manière à présenter au moins un site hydrophile.

9/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée en ce que la ou les charges ou le ou les pigments minéraux ou organiques présentant une surface dotée d'au moins un site organophile sont choisis parmi les talcs, les micas, les kaolins calcinés ou non, l'oxyde de zinc, les pigments de fer transparents, les pigments colorants, les pigments synthétiques à base de polystyrène, les résines urée-formol, le noir de carbone ou les fibres et



farine de cellulose ou encore choisis parmi les particules minérales ou organiques hydrophiles ayant subi un traitement physique ou chimique de manière à présenter au moins un site organophile.

- 5 10/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisée en ce qu'elle contient 0,1 % à 99,9 % en poids sec et préférentiellement 25% à 95% en poids sec, par rapport au poids sec total des charges ou pigments, de charges ou pigments minéraux ou organiques présentant une surface dotée d'au moins un site hydrophile et 99,9 % à 0,1 % en poids sec et
- 10 11/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 caractérisée en ce qu'elle contient 0,01 % à 10 % et préférentiellement 0,1 % à 1,5 % en poids sec de l'agent liant, par rapport au poids sec total des charges ou pigments.

- 15 12/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisée en ce qu'elle est macroscopiquement homogène.

- 20 13/ Composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisée en ce que sa limite d'écoulement déterminée par la mesure du viscoélasticimètre Stress Tech est supérieure et préférentiellement au moins quatre fois supérieure à celle du simple mélange de charges ou pigments correspondant.

- 25 14/ Utilisation des compositions composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 à la fabrication de suspensions aqueuses de charges ou pigments minéraux ou organiques, de sauces de couchage papetière et/ou à la fabrication du papier, à la masse et/ou à tout autre traitement de surface du papier.

- 30 15/ Utilisation des compositions composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 14 à la fabrication de produits en papier, à la masse et/ou à tout autre traitement de surface du papier.

15/ Utilisation des compositions composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans le domaine des peintures.

5 16/ Utilisation des compositions composites selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 dans le domaine des matières plastiques.

10 17/ Suspension aqueuse de charges ou pigments minéraux ou organiques caractérisée en ce qu'elle contient une composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

18/ Suspension aqueuse de charges ou pigments minéraux ou organiques selon la revendication 17 caractérisée en ce qu'elle est macroscopiquement homogène.

15 19/ Suspension aqueuse de charges ou pigments minéraux ou organiques selon la revendication 17 caractérisée en ce que sa limite d'écoulement déterminée par la mesure du viscoélasticimètre Stress Tech est supérieure et préférentiellement au moins quatre fois supérieure à celle du simple mélange de charges ou pigments correspondant.

---

20 20/ Sauce de couchage caractérisée en ce qu'elle contient une composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

21/ Sauce de couchage papetière selon la revendication 20 caractérisée en ce qu'elle est macroscopiquement homogène.

25 22/ Sauce de couchage papetière selon la revendication 20 caractérisée en ce que sa limite d'écoulement déterminée par la mesure du viscoélasticimètre Stress Tech est supérieure et préférentiellement au moins quatre fois supérieure à celle du simple mélange de charges ou pigments correspondant.

30 23/ Sauce de couchage papetière selon l'une quelconque des revendications 20 à 22 caractérisée en ce qu'elle possède un coefficient de diffusion de la lumière S,

supérieur à celui d'une sauce de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

5      24/ Sauce de couchage papetière selon l'une quelconque des revendications 20 à 22 caractérisée en ce qu'elle possède une blancheur, déterminée selon la norme TAPPI T452 ISO 2470, supérieure à celle d'une sauce de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

10     25/ Sauce de couchage papetière selon l'une quelconque des revendications 20 à 22 caractérisée en ce qu'elle possède une brillance, TAPPI 75° selon Lehmann, supérieure à celle d'une sauce de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

15     26/ Sauce de couchage papetière selon l'une quelconque des revendications 20 à 22 caractérisée en ce que sa courbe, déterminée selon le test d'imprimabilité ISIT et représentative de la force de décollement en fonction du temps, possède des pentes de montée et de descente plus faibles que les sauces de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants et une valeur maximale de la force de décollement plus élevée.

---

20

27/ Sauce de couchage papetière selon l'une quelconque des revendications 20 à 22 caractérisée en ce qu'elle possède une densité d'impression supérieure à celle d'une sauce de couchage contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

25

28/ Composition de traitement de surface du papier caractérisée en ce qu'elle contient une composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

30

29/ Composition de traitement de surface du papier selon la revendication 28 caractérisée en ce qu'elle est macroscopiquement homogène.

30/ Composition de traitement de surface du papier selon la revendication 28 caractérisée en ce que sa limite d'écoulement déterminée par la mesure du viscoélasticimètre Stress Tech est supérieure et préférentiellement au moins quatre fois supérieure à celle du simple mélange de charges ou pigments correspondant.

5

31/ Composition de traitement de surface du papier selon l'une quelconque des revendications 28 à 30 caractérisée en ce que sa courbe, déterminée selon le test d'imprimabilité ISIT et représentative de la force de décollement en fonction du temps, possède des pentes de montée et de descente plus faibles que les compositions de traitement de surface du papier contenant les simples suspensions des mélanges correspondants et une valeur maximale de la force de décollement plus élevée.

10

32/ Composition de charge de masse non couchée caractérisée en ce qu'elle contient une composition composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 13.

15

33/ Feuille de papier de base destinée à être couchée caractérisée en ce qu'elle contient la composition de charge de masse non couchée selon la revendication 32.

20

34/ Feuille de papier selon la revendication 33 caractérisée en ce qu'elle possède une opacité déterminée selon la norme DIN 53146, supérieure à celle d'une feuille de papier contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

25

35/ Feuille de papier selon la revendication 33 caractérisée en ce qu'elle possède une blancheur déterminée selon la norme TAPPI T452 ISO 2470, supérieure à celle d'une feuille de papier contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

30

pentés de montée et de descente plus faibles et une valeur maximale plus élevée que les saucés de couchage ou les compositions de traitement de surface du papier ou les compositions de charge de masse non couchée contenant les simples suspensions des mélanges correspondants.

5

De plus, les feuilles de papier contenant, dans la masse, les compositions composites selon l'invention se caractérisent en ce qu'elles possèdent une blancheur, déterminée selon la norme TAPPI T452 ISO 2470, supérieure aux feuilles de papier contenant, dans la masse, les simples suspensions des mélanges de charges ou pigments correspondants et en ce qu'elles possèdent une opacité, mesurée selon la norme DIN 53146, supérieure aux feuilles de papier contenant les simples suspensions des mélanges de charges ou pigments correspondants.

10

La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants, qui ne sauraient être limitatifs et notamment quant à l'ordre d'introduction des divers constituants des compositions composites.

15

#### EXEMPLE 1 :

20

Cet exemple concerne la préparation des compositions composites contenant différents pigments ou charges.

Les viscosités spécifiques mentionnées dans tous les exemples sont déterminées par la méthode définie dans le EP 0 542 643.

#### Essai n° 1 :

25

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % d'un marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde

30

d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 70 % de concentration d'un mélange marbre-talc.

5     Essai n° 2 :

Pour cet essai, illustrant l'invention, on réalise la préparation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention par l'introduction dans un mélangeur et sous agitation de :

- 10     - 750 grammes sec de marbre norvégien de granulométrie telle que 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminée par la mesure Sédigraph 5100,
- 250 grammes sec d'un talc provenant de Finlande de granulométrie telle que 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminée par la mesure Sédigraph 5100,
- 15     - 5 grammes sec d'un agent liant acrylique de composition monomérique égale à 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène.
- la quantité d'eau nécessaire à la formation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention, à 65% de concentration en matière sèche.

20

Après 30 minutes d'agitation et de formation de la co-structure entre les grains de marbre et de talc à l'aide de l'agent liant, il est ajouté, à la composition selon l'invention, 5,2 grammes sec d'un agent dispersant de l'art antérieur à savoir un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de viscosité spécifique égale à

25     0,5 ainsi que le complément de soude et d'eau nécessaire pour obtenir une suspension aqueuse de la composition composite selon l'invention présentant une concentration en matière sèche égale à 59,1 % et un pH entre 9 et 10.

Essai n° 3 :

30     Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de craie de Champagne de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par

la mesure Sédigraph 5100 et contenant 0,80 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,5 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 62,1 % de concentration d'un mélange craie-talc.

10 Essai n° 4 :

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le marbre par de la craie de Champagne de même granulométrie.

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de craie - 25 % en poids sec de talc) à 57 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 5 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 51 % de carbonate de calcium précipité de granulométrie équivalente à 60 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et dispersé avec 0,3 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 54,5 % d'un mélange carbonate de calcium précipité-talc.

Essai n° 6 :

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le marbre par du carbonate de calcium précipité de granulométrie équivalente à 60 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$ .

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de carbonate de calcium précipité - 25 % en poids sec de talc) à 58 % de concentration en matière sèche.

10 Essai n° 7 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 1,00 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un mica autrichien de granulométrie équivalente à 18 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 0,25 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 68,6 % de

20 concentration d'un mélange marbre-mica.

Essai n° 8 :

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le talc par du mica autrichien de granulométrie équivalente à 18 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$ .

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de marbre - 25 % en poids sec de mica) à 61,3 % de concentration en matière sèche.

30



Essai n° 9 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un kaolin anglais de granulométrie équivalente à 64 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,2 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 70,2 % de concentration d'un mélange marbre-kaolin.

Essai n° 10 :

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le talc par du kaolin anglais de granulométrie équivalente à 64 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100.

---

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de marbre - 25 % en poids sec de kaolin) à 62,1 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 11 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 250 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un dioxyde de titane de type rutile de granulométrie équivalente à 86 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,32 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité

spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 71,5 % de concentration d'un mélange marbre-dioxyde de titane.

Essai n° 12 :

5 Pour cet essai, illustrant l'invention, la préparation de la composition co-structurée est réalisée avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, en remplaçant le talc par du dioxyde de titane de type rutil de granulométrie équivalente à 86 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm.

10 Après la formation de la co-structure entre les grains de marbre et de dioxyde de titane à l'aide de l'agent liant, il est ajouté, 0,15 % en poids sec d'un agent dispersant de l'art antérieur à savoir un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,5.

15 On obtient alors une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention, (75 % en poids sec de marbre - 25 % en poids sec de dioxyde de titane) à 58,8 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 13 :

---

20 Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 750 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec :

25 - 125 grammes sec d'une suspension aqueuse de kaolin anglais de granulométrie équivalente à 64 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 0,3 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4

30 - et 125 grammes sec d'une suspension aqueuse de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2 µm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4

de manière à obtenir une suspension aqueuse à 70,2 % de concentration en matière sèche d'un mélange marbre-kaolin-talc.

Essai n° 14 :

5 Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec un mode opératoire et du matériel identique en tout point à l'essai n° 2, en remplaçant la moitié du talc par du kaolin anglais de granulométrie équivalente à 64 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu$ m mesurée par analyse Sédigraph 5100.

10 On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention (75 % en poids sec de marbre - 12,5 % en poids sec de kaolin - 12,5 % en poids sec de talc) à 60,0 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 15 :

15 Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 800 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu$ m mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 200 grammes sec d'une suspension aqueuse d'hydroxyde d'aluminium cristallin de granulométrie équivalente à 72 %  
20 des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu$ m déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 0,3 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 de manière à obtenir une suspension aqueuse à 70,9 % de concentration en matière sèche d'un mélange marbre-hydroxyde d'aluminium.

25 Essai n° 16 :

Pour cet essai, illustrant l'invention, on réalise la préparation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention par l'introduction dans un mélangeur et

sous agitation de :

30 - 800 grammes sec de marbre norvégien de granulométrie telle que 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu$ m déterminée par la mesure Sédigraph 5100,

- 200 grammes sec d'un hydroxyde d'aluminium cristallin de granulométrie telle que 72 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminée par la mesure Sédigraph 5100,
  - 4 grammes sec d'un agent liant acrylique de composition monomérique égale à 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène.
  - la quantité d'eau nécessaire à la formation de la composition aqueuse co-structurée selon l'invention, à 65 % de concentration en matière sèche.
- 10 Après 30 minutes d'agitation et de formation de la co-structure entre les grains de marbre et d'hydroxyde d'aluminium à l'aide de l'agent liant, il est ajouté, à la composition selon l'invention, 5,6 grammes sec d'un agent dispersant de l'art antérieur à savoir un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de viscosité spécifique égale à 0,5 ainsi que le complément de soude et d'eau
- 15 nécessaire pour obtenir une suspension aqueuse de la composition composite selon l'invention présentant une concentration en matière sèche égale à 60,3 % et un pH entre 9 et 10.

---

#### Essai n° 17 :

- 20 Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 800 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 200 grammes sec d'une suspension
- 25 aqueuse d'un condensat urée-formol de surface spécifique égale à 17  $\text{m}^2/\text{g}$  mesurée selon la méthode BET (DIN 66132) et contenant 0,5 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 de manière à obtenir une suspension aqueuse à 45,1 % de concentration en matière sèche d'un mélange marbre-condensat d'urée-formol.

**Essai n° 18 :**

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec un mode opératoire et du matériel identique en tout point à l'essai n° 16, en remplaçant l'hydroxyde d'aluminium par un condensat urée-formol de surface spécifique égale à 17 m<sup>2</sup>/g mesurée selon la méthode BET (DIN 66132).

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention (80 % en poids sec de marbre - 20 % en poids sec d'un condensat urée-formol) à 51,2 % de concentration en matière sèche.

**Essai n° 19 :**

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 800 grammes sec d'une suspension aqueuse à 72 % de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1 µm mesuré par analyse Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un copolymère acrylique de viscosité spécifique égale à 0,8 avec 200 grammes sec d'une suspension aqueuse de cellulose blanchie de granulométrie équivalente à 99 % des particules

ont un diamètre inférieur à 75 µm mesuré par tamiseur à courant d'air du type Alpine LS 200 et contenant 0,5 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 de manière à obtenir une suspension aqueuse à 44,8 % de concentration en matière sèche d'un mélange marbre-cellulose blanchie.

**Essai n° 20 :**

Cet essai, illustrant l'invention, est réalisé avec un mode opératoire et du matériel identique en tout point à l'essai n° 16, en remplaçant l'hydroxyde d'aluminium par de la cellulose blanchie de granulométrie équivalente à 99 % des particules ont un diamètre inférieur à 75 µm mesurée par tamiseur à courant d'air du type Alpine LS 200.

On obtient ainsi une suspension aqueuse de la composition composite co-structurée selon l'invention (80 % en poids sec de marbre - 20 % en poids sec de cellulose blanchie) à 46,9 % de concentration en matière sèche.

5     Essai n° 21 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 500 grammes sec d'une craie de Champagne de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu$ m déterminée par la mesure Sédigraph 5100 avec 500 grammes d'un talc australien de granulométrie équivalente à 25 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu$ m déterminée par la mesure Sédigraph 5100 pour obtenir un mélange pulvérulent craie-talc à 100 % de concentration en matière sèche.

Essai n° 22 :

15    Pour cet essai, illustrant l'invention, on réalise la préparation de la composition co-structurée, sous forme de poudre selon l'invention, par l'introduction dans un mélangeur et sous agitation de :

- 500 grammes sec d'une craie de Champagne de granulométrie telle que 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu$ m déterminée par la mesure Sédigraph 5100,
- 500 grammes sec d'un talc provenant d'Australie de granulométrie telle que 25 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu$ m déterminée par la mesure Sédigraph 5100,
- 10 grammes sec d'un agent liant acrylique de composition monomérique égale à 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrilphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène.

Essai n° 23 :

Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 900 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu$ m déterminé par la mesure Sédigraph

5100 et contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 avec 100 grammes sec d'un kaolin américain de granulométrie équivalente à 91% des particules ont un diamètre inférieur à 0,5  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 pour obtenir une suspension aqueuse à 67,8% de concentration d'un mélange talc-kaolin.

#### EXEMPLE 2 :

Cet exemple illustre la préparation de compositions composites selon l'invention à divers ratios de pigments ou charges.

A cet effet, on prépare, avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2 à l'exception de la quantité d'eau qui est ajoutée en une seule fois pour obtenir la concentration en matière sèche finale, les compositions composites selon l'invention comprenant :

#### Essai n° 24 :

95 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100

5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100

0,1 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène et remise en suspension aqueuse à 59,8 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,67 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de viscosité spécifique égale à 0,54.

Essai n° 25 :

- 90 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 5 10 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,2 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 10 et remise en suspension aqueuse à 59,8 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,63 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de viscosité spécifique égale à 0,54.

15

Essai n° 26 :

- 85 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 
- 20 15 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,3 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 25 et remise en suspension aqueuse à 34,0 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,78 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

30



Essai n° 27 :

- 80 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 5 20 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,4 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrilphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 10 et remise en suspension aqueuse à 59,7 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,56 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé à la soude et de viscosité spécifique égale à 0,54.

15

Essai n° 28 :

- 70 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 
- 20 30 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,6 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrilphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 25 et remise en suspension aqueuse à 37,5 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,64 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

30

**Essai n° 29 :**

- 70 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 5 30 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,6 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 10 et remise en suspension aqueuse à 58,0 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,49 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium partiellement neutralisé de viscosité spécifique égale à 0,5.

15

**Essai n° 30 :**

- Cet essai, illustrant l'art antérieur, est un simple mélange de 700 grammes sec d'une suspension aqueuse d'un marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 1 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7 avec 300 grammes sec d'une suspension aqueuse de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4 pour obtenir une suspension aqueuse à 66,4 % de concentration d'un mélange marbre-talc.
- 20
- 25

**Essai n° 31 :**

- 30 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100

- 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 5 1,0 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 10 et remise en suspension aqueuse à 59,8 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,7 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium partiellement neutralisé de viscosité spécifique égale à 0,5 et 0,2 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un condensat d'acide naphthalène sulfonique.

**Essai n° 32 :**

- 15 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 
- 20 1,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 25 et remise en suspension aqueuse à 56,6 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,63 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium partiellement neutralisé de viscosité spécifique égale à 0,5 et 0,05 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un condensat d'acide naphthalène-sulfonate.

**EXEMPLE 3 :**

- 30 Cet exemple illustre la préparation de compositions composites selon l'invention avec différentes quantités d'agent liant pour une même composition en pigment ou charge.

A cet effet, on prépare avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'exemple 2, les compositions composites selon l'invention comprenant comme charges :

- 5            75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un
- 10            diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100.
- et comme liant différentes quantités d'un même agent liant.

- Ces différentes quantités testées de l'agent liant, composé de 90% en poids d'acide acrylique et 10% en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde
- 15 d'éthylène, sont :

#### Essai n°33

0,13 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de l'agent liant

---

- 20            La remise en suspension aqueuse à 36,8 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

#### 25            Essai n° 34 :

0,25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de l'agent liant.

- La remise en suspension aqueuse à 36,6 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au
- 30            poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

**Essai n° 35 :**

0,38 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de l'agent liant.

- 5 La remise en suspension aqueuse à 36,7 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

**Essai n° 36 :**

- 10 1,25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de l'agent liant.

- 15 La remise en suspension aqueuse à 36,1 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

**EXEMPLE 4 :**

Cet exemple illustre la préparation de compositions composites selon l'invention avec des charges ou pigments de différentes granulométries.

20

A cet effet, on prépare avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'exemple 2, les compositions composites selon l'invention comprenant :

**Essai n° 37 :**

- 25 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 62 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un
- 30 diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100

- 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrilphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène et remise en suspension aqueuse à 36,5 % de concentration en matière sèche
- 5 par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

Essai n° 38 :

- 10 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 35 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un
- 15 diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrilphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 
- 20 et remise en suspension aqueuse à 36,4 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,69 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,54.

Essai n° 39 :

- 25 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc australien de granulométrie équivalente à 25 % des particules ont un
- 30 diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100

- 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène et remise en suspension aqueuse à 35,4 % de concentration en matière sèche
- 5 par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 40 :

- 10 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 25 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc américain de granulométrie équivalente à 35 % des particules ont un
- 15 diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  mesuré par la méthode Sédigraph 5100
- 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène
- 
- 20 et remise en suspension aqueuse à 36,1 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 41 :

- 25 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de craie de champagne de granulométrie équivalente à 36 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100
- 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc australien de granulométrie équivalente à 25 % des particules ont un
- 30 diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100

- 2 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant composé de 90 % en poids d'acide acrylique et 10 % en poids de méthacrylate de tristyrylphénol à 25 moles d'oxyde d'éthylène et remise en suspension aqueuse à 59 % de concentration en matière sèche par la mise en œuvre d'eau et de 0,35 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

#### Essai n° 42 :

- 10 Cet essai est un essai comparatif de l'essai précédent et illustre la préparation d'une suspension aqueuse selon l'art antérieur par simple mélange de
- 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'une suspension de craie de Champagne de granulométrie équivalente à 36 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et contenant 0,07 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,7
- 15 50 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'une suspension de talc australien de granulométrie équivalente à 25 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 contenant 0,08 % en poids sec de soude, 1,4 % en poids sec d'un polyoxyde d'alkylène et 0,15 % en poids sec d'un polyacrylate de sodium de viscosité spécifique égale à 0,4
- 20 pour obtenir une suspension aqueuse à 71,7 % de concentration en matière sèche d'un mélange craie-talc

25

#### EXEMPLE 5 :

Cet exemple concerne l'utilisation de divers agents liants.

- Dans ce but, on prépare avec le même mode opératoire et le même matériel que dans l'essai n° 2, les compositions composites selon l'invention comprenant
- 30 comme charges 75 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de marbre norvégien de granulométrie équivalente à 75 % des particules ont un diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et 25 % en



poids sec, par rapport au poids sec total des charges, de talc finlandais de granulométrie équivalente à 45 % des particules ont un diamètre inférieur à 2  $\mu\text{m}$  déterminé par la mesure Sédigraph 5100 et comme liant différentes quantités des différents agents liants suivants :

5

Essai n° 43 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 1,78.

10 La remise en suspension aqueuse à 59,7 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 44 :

15 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 1,55.

La remise en suspension aqueuse à 60,4 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude,  
20 de viscosité spécifique égale à 0,5.

Essai n° 45 :

0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un acide polyacrylique de viscosité spécifique égale à 0,95.

25 La remise en suspension aqueuse à 59,8 % de concentration en matière sèche est effectuée par la mise en œuvre d'eau et de 0,52 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un polyacrylate partiellement neutralisé par la soude, de viscosité spécifique égale à 0,5.

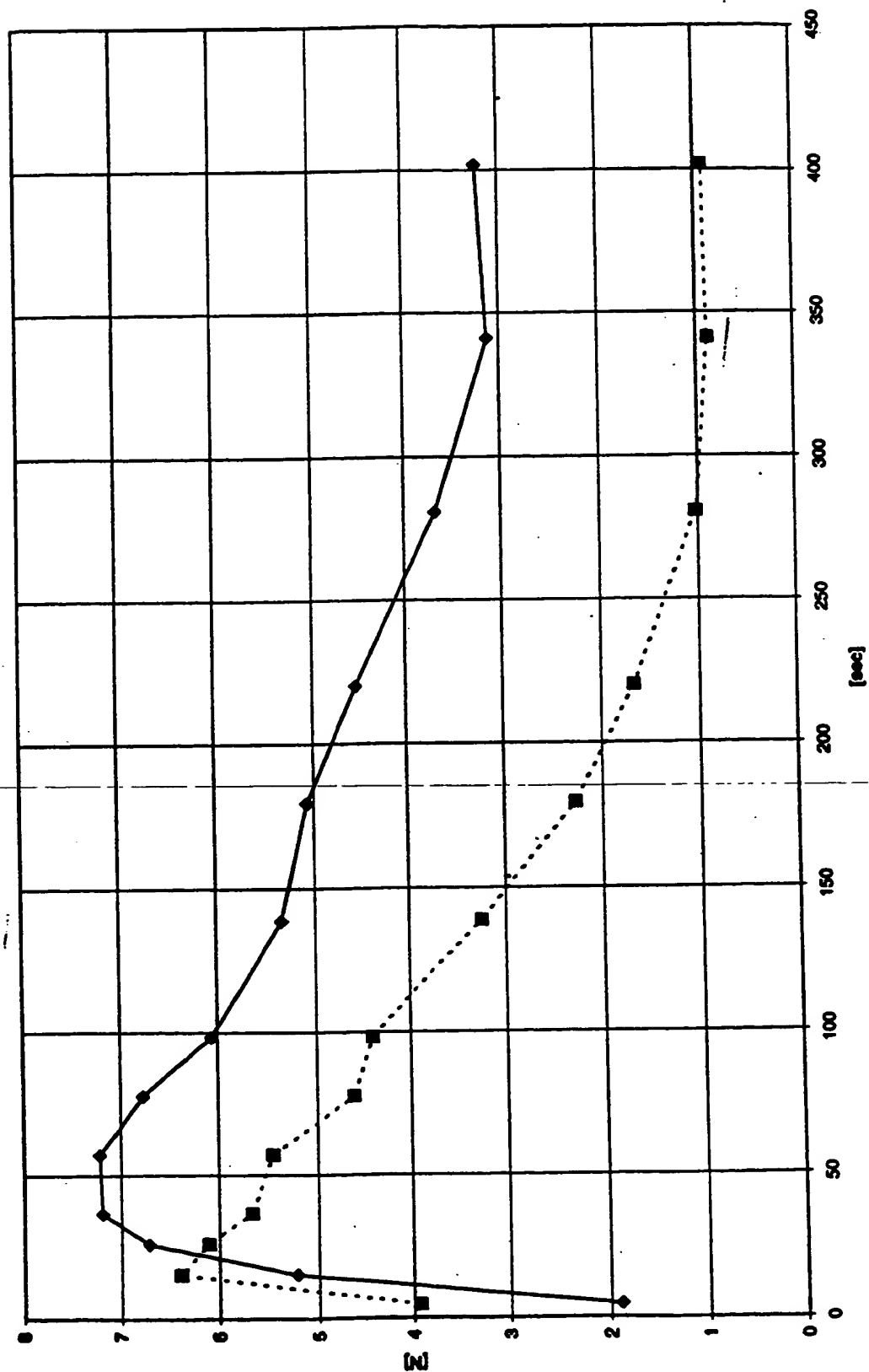
Essai n° 46 :

30 0,5 % en poids sec, par rapport au poids sec total des charges, d'un agent liant qui est un polyacrylate acide neutralisé à 10 % par de la soude, de viscosité spécifique égale à 5,00.

GRAPHE 1

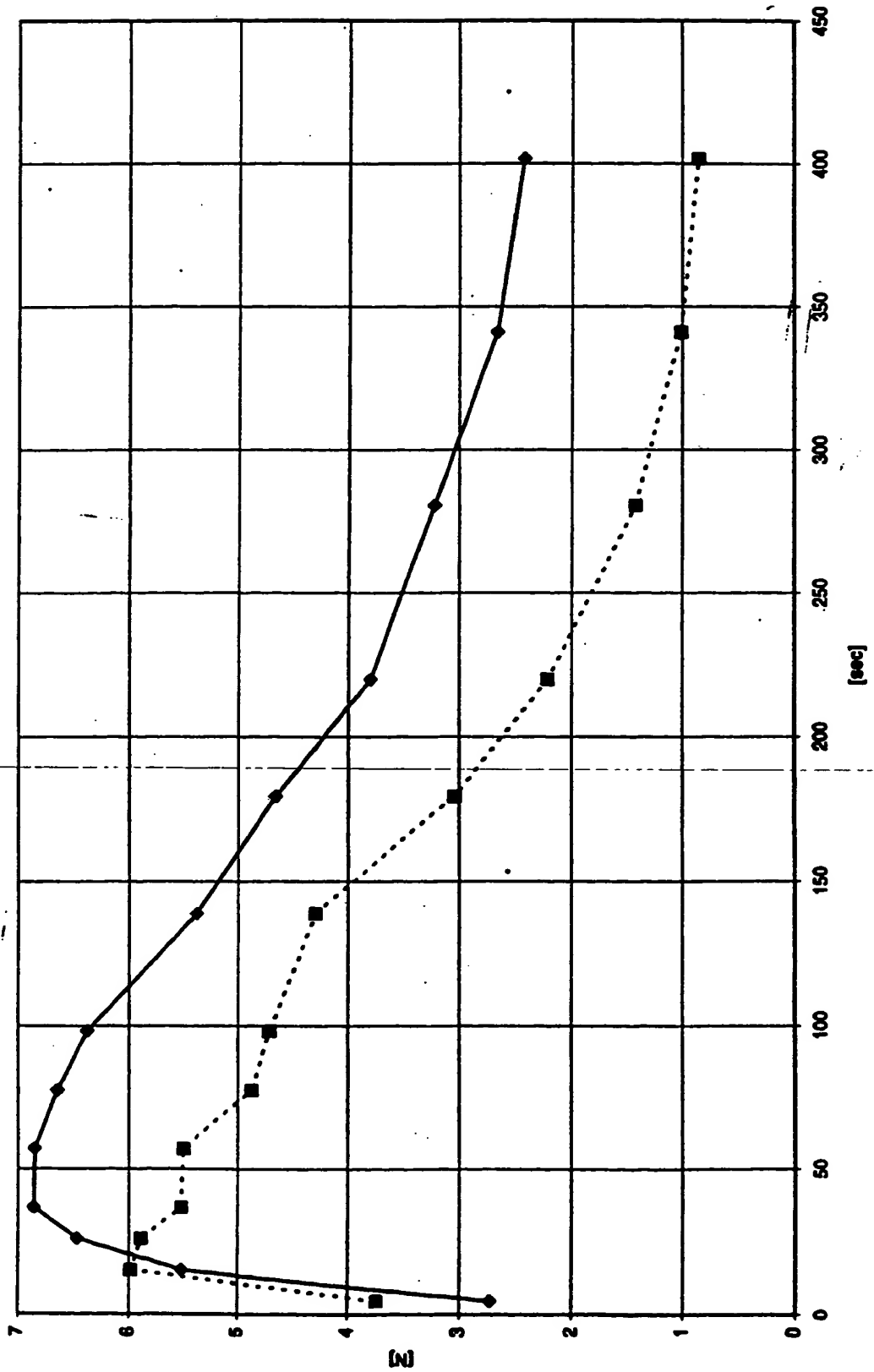
ESSAI N° 107 —●—

ESSAI N° 108 -■-



GRAPHE 2

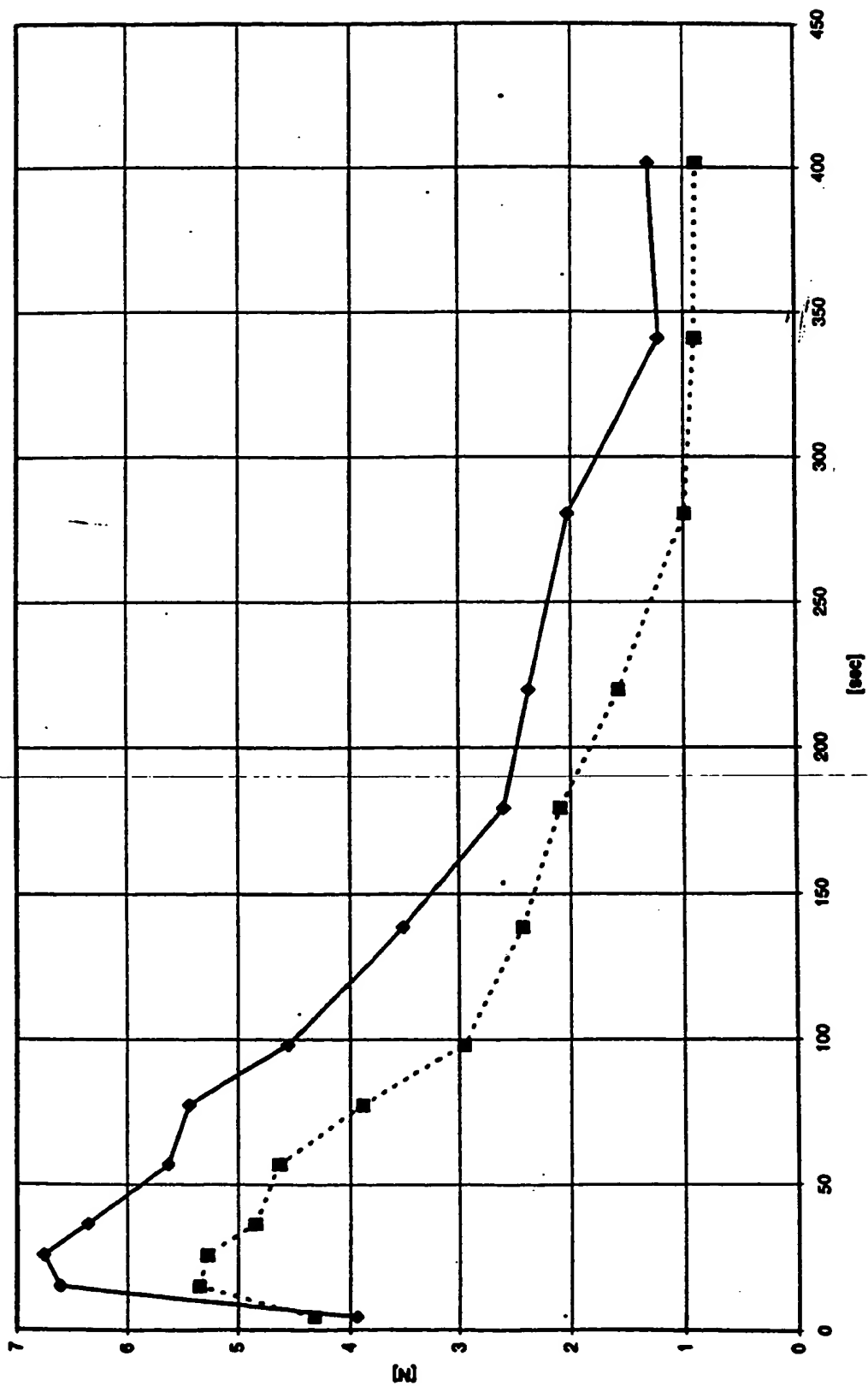
ESSAI N° 109 —●—  
ESSAI N° 110 -■--



GRAPHE 3

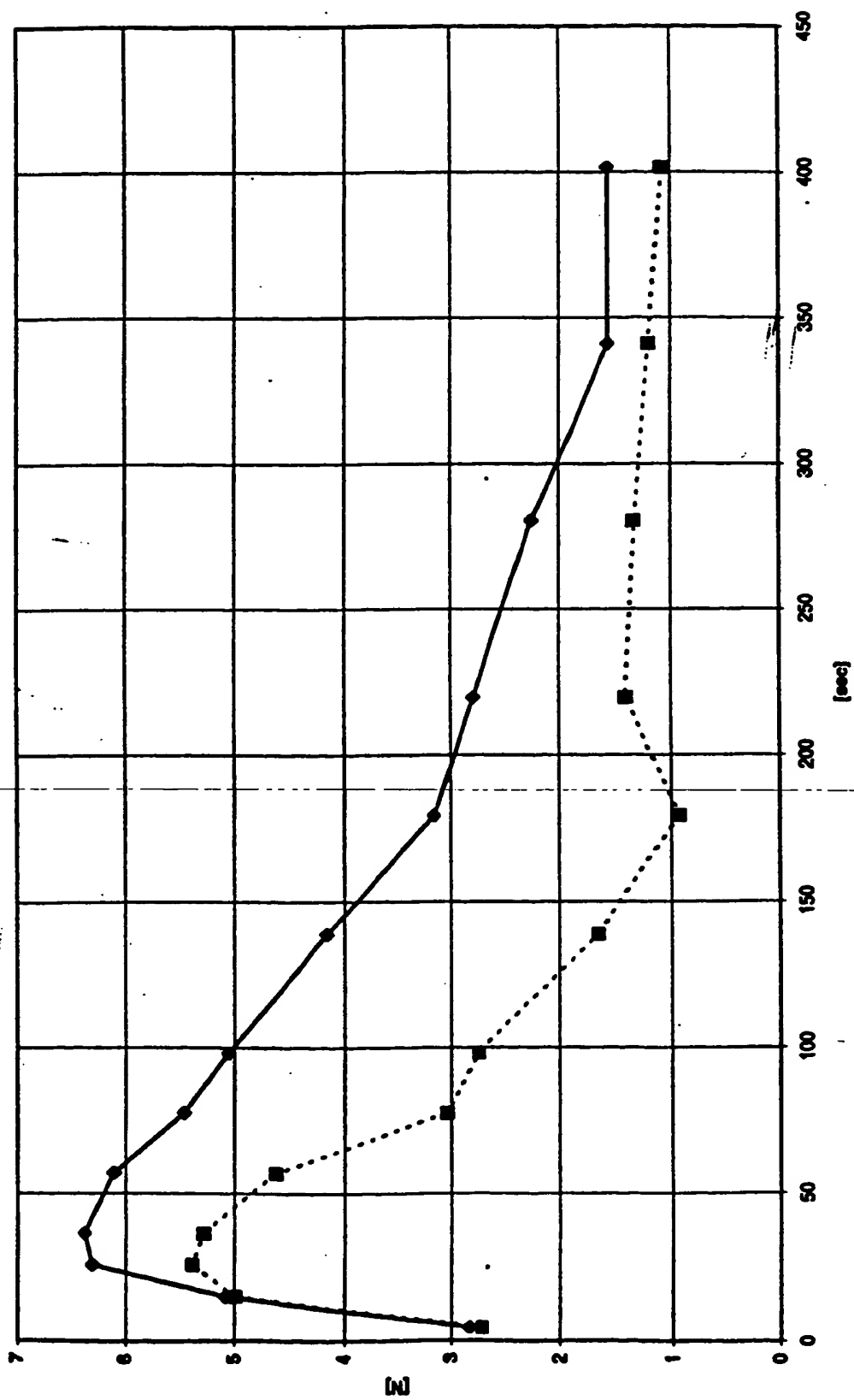
ESSAI N° 111 —●—

ESSAI N° 112 -■-



GRAPHE 4

ESSAI N° 113 —●—  
ESSAI N° 114 -■-



GRAPHE 5

ESSAI N° 115 —●—  
ESSAI N° 116 -■-

